CHEMICAL LIBRARY

OCT 30 1925

1925. No. 10—12.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 110.

ZEHNTES BIS ZWÖLFTES HEFT

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
SALOMONSTRASSE 18b.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung

Inhalt.

Seite

Mitteilung aus dem org.-chemischen Laboratorium des R. Politecnico Torino.

Michele Giua und Rodolfo Petronio: Über die Konstitution des Benzols und die Substitutionsprozesse in dem Benzolkerne . 289

Hans Th. Bucherer u. Fritz Stickel: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 11. Mitteilung: Über die Einwirkung des Phenylhydrazin-Bisulfitgemisches auf Azofarbstoffe 309

Wilhelm Steinkopf: Über einige Abkömmlinge des m- und o-Dikresols. (Experimentell mitbearbeitet von Erich Zemisch, Hildegard Winkler und Gerhard Pohl) 354

Berichtigungen 359

Autorenregister 360

Sachregister 362

Formelregister 376

Mitteilung aus dem org.-chemischen Laboratorium des R. Politecnico Torino.

Über die Konstitution des Benzols und die Substitutionsprozesse in dem Benzolkerne.

Von

Michele Giua und **Rodolfo Petronio.**

(Eingegangen am 20. Mai 1925.)

Allgemeiner Teil.

In einer vor etlichen Jahren veröffentlichten Mitteilung[1]), in der die von einem von uns zu jener Zeit ausgeführten Untersuchungen über die Substitution der Nitrogruppe in einigen aromatischen Nitroverbindungen zusammengefaßt wurden, findet sich eine Zusammenstellung der wichtigeren Untersuchungen, die sich auf die Konstitution des Benzols beziehen.

Ich habe bei der Gelegenheit einige Einwendungen gegen die damals neue Theorie von Harry Shipley Fry[2]), die bekanntlich auf die elektronische Auffassung der Valenz von J. J. Thomson gegründet ist, erhoben. Vor 2 Jahren[3]) kamen wir in aller Kürze auf dieses Problem zurück, wobei die Vorzüge der elektronischen Formel des Benzols von D. Vorländer in den Vordergrund gerückt wurden.

Wir wenden uns nunmehr diesem Gegenstande erneut zu, indem wir zuerst in einem allgemeinen Teil den Versuch zu einer theoretischen Zusammenfassung der verschiedenen bereits mitgeteilten Untersuchungen machen und dabei auch die Ergebnisse der neuen Untersuchungen, die im experimentellen Teile dieser Arbeit mitgeteilt werden sollen, verwerten.

---

[1]) Gazz. chim. 46, II, 256 (1916).

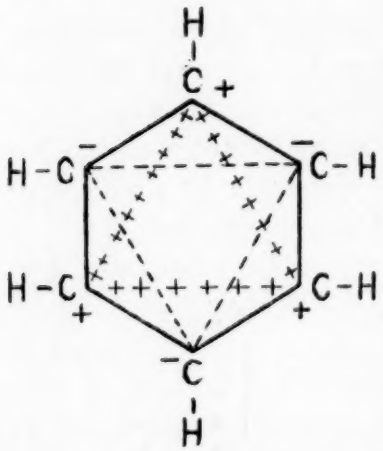
[2]) Vgl. seine Monographie: The electronic Conception of Valence and the Constitution of Benzene, 1921.

[3]) Atti del 1° Congresso Nazionale di chimica pura ed applicata, p. 421, Rom 1923.

Der Kürze halber unterlassen wir es, auf die Geschichte der Ansichten auf die Konstitution des Benzols einzugehen, und infolgedessen verzichten wir auch darauf, die Auffassungen der verschiedenen Chemiker, die mit den von uns vorgetragenen irgendwelche Beziehung haben, wiederzugeben. Wir beziehen uns auf die zahlreichen zusammenfassenden Veröffentlichungen, die ein klares Bild des Gegenstandes[1]) geben; auf diese sei zum Verständnis einiger der folgenden theoretischen Betrachtungen verwiesen.

Über die Konstitution des Benzols.

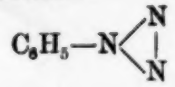
In der Sechseckformel des Benzols von Kekulé treten infolge der freien Valenz, die jedes Kohlenstoffatom besitzt, zwischen den sechs Kohlenstoffatomen zwei Kraftsysteme auf; das eine positiv, das andere negativ. Sie ergeben sich aus den Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen in Metastellung, wie das in der nebenstehenden Formel angedeutet ist. Diese zwei Kraftsysteme von entgegengesetztem Zeichen machen das Benzolmolekül besonders beständig, so daß sich sein Kohlenstoffkern sogar gegen den Angriff energischer Oxydationsmittel widerstandsfähig erweist; er bleibt bei vielen, auch tiefer greifenden Umwandlungen, die das Benzol erleiden kann, unverändert. Nur die Wasserstoffatome besitzen eine gewisse Unabhängigkeit von diesen zwei Kraftfeldern und können je nach ihrer elektrischen Ladung reagieren.



Das Eintreten eines Substituenten übt auf das Gleichgewicht, das zwischen den Kohlenstoffatomen des Benzols besteht, keinen großen Einfluß aus, welcher Natur er auch sei, da ihm nur ein Kohlenstoffatom einen Teil seiner Valenz-

[1]) Vgl. besonders Henrich, Theorien der organ. Chemie, IV. Aufl., 1921.

affinität abgibt. Dies erklärt uns, warum eine Verbindung, z. B. der Formel

 oder $C_6H_5-N=N\equiv N$,

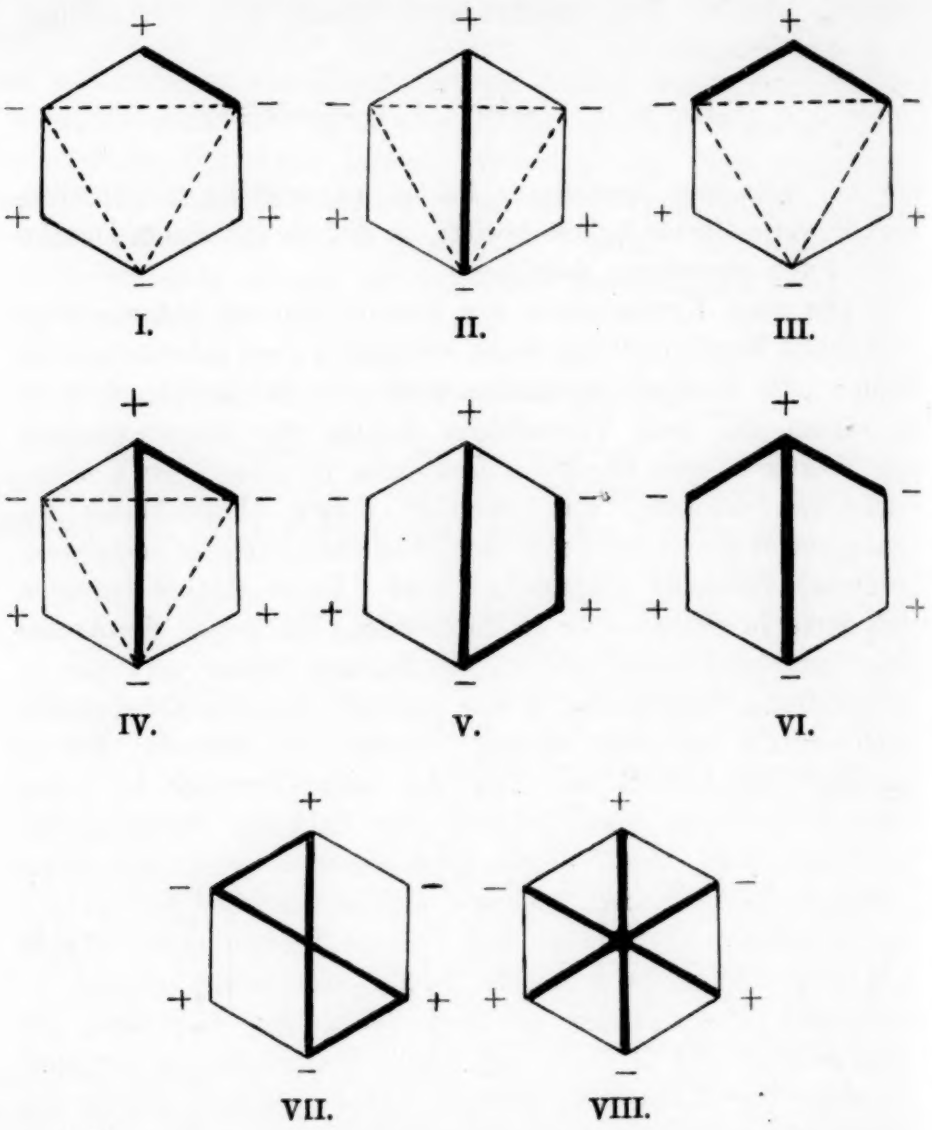
die bei mittlerer Temperatur höchst unbeständig sein müßte, eine gewisse Beständigkeit besitzt, so daß sie bei einem Drucke von 12 mm unzersetzt destilliert.

Die zwei Kraftsysteme des Benzols können jedoch einen wirklichen Bruch erleiden, wenn wenigstens zwei substituierende Atome oder Radikale vorhanden sind. Ein solcher Bruch kann in einem der zwei Valenzfelder infolge der Konzentrierung von positiven oder negativen Ladungen in einem der Kohlenstoffatome erfolgen, das vermöge dieses Überschusses an Ladungen Valenzlinien mit den Kohlenstoffatomen entgegengesetzten Zeichens austauschen muß. Diese Atome befinden sich stets in Ortho- oder in Parastellung (in denen die Atome eine entgegengesetzte elektrische Ladung haben) und nie in Metastellung. Auf diese Weise entsteht das charakteristische ortho-para-Verhalten einiger Derivate des Benzols, das so gänzlich verschieden von dem der meta-Derivate ist. Auf diese Weise kann man, je nach der Zahl der Substituenten im Benzolringe, das Verschwinden einer oder beider meta-Kraftsysteme erreichen, während sich Austausche von ortho-para-Valenzen ergeben müssen. Diese Verbindungen können z. B. durch folgende Schemata (S. 292) dargestellt werden.

Diese Formelbilder erklären leicht das Verhalten der Nitroderivate des Benzols und seiner Homologen, sowie auch dasjenige der Halogennitrobenzole. Das Schema I erklärt uns ohne weiteres das Verhalten des Orthodinitrobenzols, in dem eine der zwei Nitrogruppen leicht ersetzbar ist; das Schema II stellt das chemische Verhalten des Paradinitrobenzols dar, das, zugleich mit demjenigen des Orthoisomeren, durch die grundlegenden Untersuchungen von Laubenbeiner[1]) und von Lobry de Bruyn[2]) aufgeklärt wurde. Eine noch größere Bedeutung gewinnt dieses Schema, wenn man darauf die von Prof.

[1]) Ber. 9, 1828 (1876); 11, 1155 (1878).

[2]) Rec. trav. chim. 2, 236 (1883); 13, 124 (1894); 18, 41 (1899); 20, 124 (1901); 23, 26 (1904).



A. Angeli[1]) gemachten Betrachtungen über das Verhalten einiger Derivate des Benzols und die Analogien, die sie mit den entsprechenden Derivaten der aliphatischen Reihe aufweisen, anwendet.

Angeli zeigte hier „die wichtigen Analogien im Verhalten einiger in Ortho- und Parastellung substituierter Stickstoffderivate des Benzols

$$A{-}C_6H_4{-}B$$

[1]) Memorie Reale Acc. Lincei **14**, 1 (1924).

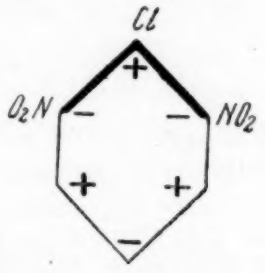
mit denjenigen der entsprechenden Derivate, in denen die gleichen Substituenten unmittelbar verbunden sind:

A—B".

„Die zwei Reste A und B in den aromatischen Verbindungen können miteinander reagieren, oder mit anderen Substanzen, wie wenn der Benzolring nicht existieren würde," also wie wenn Derivate des Hydrazins oder eines Diazohydrats vorlägen.

Das Benzolschema II (ebenso wie I für die Orthoderivate) erklärt die zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 4 bestehende Bindung, so zwar, daß die elektrischen Ladungen entgegengesetzten Zeichens dieser Atome die von Angeli angeführte „Leitfähigkeit gegenüber den Substituenten" erzeugen können.

Das Schema III erklärt das Verhalten vieler Derivate des Benzols, als deren Prototyp das vizinale Trinitrobenzol, das kürzlich von Koerner und Contardi[1]) erhalten wurde, betrachtet werden kann. In diesem ist die Nitrogruppe in Stellung 2, die eine den beiden zu ihr in ortho stehenden Nitrogruppen entgegengesetzte Ladung besitzt, leicht beweglich. Ein gleichartiges Verhalten zeigt das Chlorodinitrobenzol[2]):



und andere v-Halogennitroderivate des Benzols.

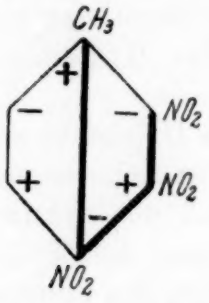
Das Schema IV gilt vollständig für alle as-Trinitro-, Dinitrochloro- (oder -bromo-), Dinitrooxyalkylderivate des Benzols, welche die zwei Nitrogruppen in Metastellung und den anderen Substituenten in Ortho- bzw. Parastellung zu den zwei erst genannten Nitrogruppen enthalten. Das charakteristische Ver-

[1]) Rend. Acc. Lincei **23**, II, 164 (1914).

[2]) Ostromysslenski, dies. Journ. [2] **78**, 261 (1908); Ullmann, Ann. Chem. **366**, 110 (1909); Borsche, Ann. Chem. **386**, 356 (1911); **402**, 81 (1913).

halten des asymm. Trinitrobenzols[1]), des 1,2,4-Chlorodinitrobenzols[2]) usw. ist bekannt.

Das Schema V erklärt ebenfalls das Verhalten vieler Derivate des Benzols. Eine diesem Schema entsprechende Verbindung ist das Trinitrotoluol-2,3,4:



Es zeigt, wie aus den zahlreichen in folgender Tabelle zusammengestellten Untersuchungen hervorgeht, ein chemisches Verhalten, das mit der angegebenen Formel vollkommen übereinstimmt.

Name der Base	Erhaltenes Derivat	Schmelzpunkt	Literatur
Ammoniak	2,4-Dinitro-m-toluidin	92°	Hepp, Ann. Chem. 215, 366 (1882); Giua, Rend. Acc. Lincei 23, II, 484 (1914); G. 14, I, 347 (1915)
Methylamin	2,4-Dinitro-m-methyltoluidin	81°	Brady u. Gibson, Journ. Ch. Soc. 119, 98 (1921)

[1]) Hepp, Ann. Chem. 215, 361 (1882); Lobry de Bruyn, Rend. Acc. Lincei 9, 186 (1890); Hantzsch, Ber. 39, 1096 (1906).

[2]) Engelhardt u. Latschinow, Z. Chem. 1870, 233; Jahresber. 1870, 520; Clemm, dies. Journ. [2] 1, 170 (1870); Willgerodt, Ber. 9, 978 (1876); 12, 763 (1879); 17, 1765 (1884); Koerner, Gazz. chim. 4, 323 (1874); Leymann, Ber. 15, 1233 (1882); Heim, Ber. 21, 589 (1888); O. Ernst, Ber. 23, 2429 (1890); Nietzki u. Simon, Ber. 28, 2973 (1895); Kym, Ber. 32, 3539 (1899); Reverdin u. Dresel, Ber. 37, 1517 (1904); Bull. [3] 31, 1079 (1904); Reissert u. Goll, Ber. 38, 63 (1905); von Heteren, R. 20, 108 (1901); Lulofs, R. 20, 298 (1901); Holleman u. Wilhelmy, R. 21, 439 (1902); Blanksma, R. 21, 424 (1902); Reitzenstein u. Runge, dies. Journ. [2] 71, 93 (1905); Jaubert, R. 24, 321 (1905); Jouillard, Bull. [3] 33, 1184 (1905); Buguet, Compt. rend. 151, 305 (1910); A. Sanna, Gazz. chim. 34, II, 221 (1904); Giua, Marcellino u. Curti, Gazz. chim. 50, II, 300 (1920).

Name der Base	Erhaltenes Derivat	Schmelzpunkt	Literatur
Benzalmethylamin	2,4-Dinitro-m-methyltoluidin	81°	Giua, G. 53, 54 (1923)
Hydrazin	2,4-Dinitro-m-tolylhydrazin	170°	Brady, Journ. Ch. Soc. 119, 894 (1921)
Semicarbazid	2,4-Dinitro-m-tolylsemicarbazid	185° (unter Zers.)	Giua, G. 53, 847 (1923)
o-Aminophenol	2,6-Dinitro-5-methyl-2′-oxydiphenylamin	144—145°	Giua, G. 51, II, 169 (1921)
p-Aminoacetophenon	2,6-Dinitro-5-methyl-4′-acetyldiphenylamin	178°	Giua, G. 51, II, 169 (1921)
Phenylhydrazin	2,6-Dinitro-5-methylhydrazobenzol	137° (unter Zers.)	Giua, G. 48, II, 8 (1918)

Natürlich würde ein ähnliches Schema für das symm. Tetranitrobenzol passen, falls diese Verbindung bekannt wäre; sie müßte zwei labile Nitrogruppen enthalten, und zwar wären es diejenigen in den Stellungen 1,3.

Das Schema VI entspricht dem wohlbekannten Verhalten des so wichtigen Pikrylchlorids; ein Verhalten, das schon von dem Entdecker dieser Substanz, Pisani[1]), bemerkt wurde, noch ehe Kekulé seine Theorie der aromatischen Verbindungen bekannt gab.

Auch das Schema VII vermag zutreffend das Verhalten von symmetrisch substituierten Tetraderivaten des Benzols darzustellen. Ein sehr überzeugendes Beispiel dafür bildet das Verhalten des γ-Trinitrotoluols, das von dem einen von uns ziemlich eingehend untersucht wurde. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Ergebnisse, die durch die Einwirkung von organischen Basen auf das γ-Trinitrotoluol erhalten wurden:

Name der Base	Erhaltenes Derivat	Schmelzpunkt	Literatur
Hydroxylamin	β-4,6-Dinitro-m-tolylhydroxylamin	106—107° (unter Zers.)	Giua, G. 53, 657 (1923)
Hydrazin (Hydrat)	4,6-Dinitro-m-tolylhydrazin	194° (unter Zers.)	Giua, G. 49, II, 171 (1919); 53, 849 (1923)

[1]) Compt. rend. 39, 852 (1854).

Name der Base	Erhaltenes Derivat	Schmelzpunkt	Literatur
Semicarbazid	4,6-Dinitro-m-tolylsemicarbazid	237—238° (unter Zers.)	Giua, G. 53, 846 (1923)
Thioharnstoff	2,4-2′,2′,4-Tetranitro-5,5′-dimethyldiphenylsulfid	189—190°	Giua, G. 53, 299 (1923)
	2,4-2′,4′-Tetranitro-5,5′-dimethyldiphenyldisulfid	263—265°	Giua, ebenda
o-Aminophenol	2,4-Dinitro-5-methyl-2′-oxydiphenylamin	202—203°	Giua, G. 51, II, 169 (1921)
m-Aminophenol	2,4-Dinitro-5-methyl-3′-oxydiphenylamin	197—198°	Giua, G. 51, II, 170 (1921)
p-Aminophenol	2,4-Dinitro-5-methyl-4′-oxydiphenylamin	194°	Giua, G. 51, II, 171 (1921)
o-Phenylendiamin	2,4-Dinitro-5-methyl-2′-aminodiphenylamin	195—196°	Giua, G. 53, 49 (1923)
m-Phenylendiamin	2,4-Dinitro-5-methyl-3′-aminodiphenylamin	160—161°	Giua, G. 53, 50 (1923)
p-Phenylendiamin	2,4-Dinitro-5-methyl-4′-aminodiphenylamin	174—175°	Giua, ebenda
p-Aminoazobenzol	2,4-Dinitro-5-methyl-4′-phenylazodiphenylamin	186—187°	Giua, G. 51, I, 322 (1921)
p-Aminoacetophenon	2,4-Dinitro-5-methyl-4′-acetyldiphenylamin	165—166°	Giua, G. 51, I, 321 (1921)
Phenylhydrazin	2,4-Dinitro-5-methylhydrazobenzol	155° (unter Zers.)	Giua, G. 48, II, 13 (1921)
o-Tolylhydrazin	2,4-Dinitro-5,4′-dimethylhydrazobenzol	159—160° (unter Zers.)	Giua, G. 53, 17 (1923)
m-Tolylhydrazin	2,4-Dinitro-5,3′-dimethylhydrazobenzol	151—152° (unter Zers.)	Giua, G. 53, 172 (1923)
p-Tolylhydrazin	2,4-Dinitro-5,4′-dimethylhydrazobenzol	165—166°	Giua, G. 51, I, 324 (1921)
Methylphenylhydrazin, asymm.	5-Methyl-2,4-dinitromethylhydrazobenzol	141°	Giua, G. 50, II, 329 (1920)

Es zeigt sich also, daß die in 3-Stellung befindliche Nitrogruppe labil ist; natürlich ist die Methylgruppe, die gleichfalls labil sein müßte, ihrer Natur wegen für Substitutionsreaktionen nicht so geeignet, wie die Nitrogruppe. Auch das Bromotrinitrobenzol-1,3,4,6, welches von dem einen von uns kürz-

lich[1]) erhalten wurde, zeigt ein chemisches Verhalten, das mit dem angegebenen Schema vollkommen übereinstimmt. In diesem sind sowohl das Bromatom als auch die Nitrogruppe in Stellung 3 labil und können von Ammoniak-, Hydroxylamin-, Hydrazin-, Semicarbazid- usw. Resten substituiert werden.

Das Schema VIII findet in der chemischen Literatur verschiedene Bestätigungen. So sind z. B. im 1,3,5-Trinitro-2,4,6-trichlorobenzol die drei Halogenatome labil.[2]) Und tatsächlich setzt sich diese Verbindung leicht mit Natriumäthylat um, wobei Trinitrophloroglucintriäthyläther entsteht. Das gleiche Verhalten zeigt das 1,3,5-Trinitro-2,4,6-tribrombenzol.[3])

In dieser kurzen Zusammenfassung haben wir nur einige der zahlreichen Beispiele angeführt, die das von uns jetzt vorgeschlagene Benzolschema bekräftigen; sie bilden eine Bestätigung der Deformationen der Linien der sechs freien Valenzen, die dieser Kohlenwasserstoff infolge des Eintretens bestimmter Substituenten in dem Sechserring erleidet.[4])

Experimenteller Teil.

Die in dieser Mitteilung angeführten Untersuchungen beziehen sich auf:

I. Die Einwirkung von Cyanamid auf 1,2,4-Chlorodinitrobenzol, β- und γ-Trinitrotoluol.

II. Die Einwirkung von Semicarbazid und Semioxamazid auf Pikrylchlorid.

III. Die Einwirkung der Benzalalkylamine auf β- und γ-Trinitrotoluol.

I. Einwirkung von Cyanamid auf aromatische Nitroderivate.

Soweit uns bekannt, ist bisher über das Verhalten von Cyanamid zu aromatischen Nitroderivaten nichts veröffent-

---

[1]) Giua, Gazz. chim. **51**, I, 307 (1921); **52**, I, 316, 346 (1922).

[2]) Jackson u. Wing, Am. chem. Journ. **9**, 354 (1887); Jackson u. Smith, Am. chem. Journ. **32**, 171 (1904).

[3]) Jackson u. Wing, daselbst; Jackson u. Warren, Am. chem. Journ. **13**, 189 (1891); **15**, 611 (1893).

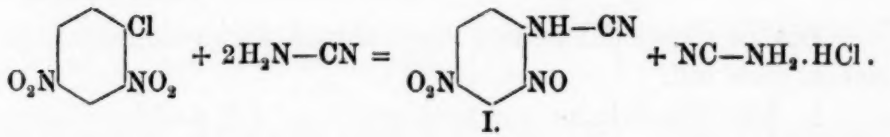
[4]) Vgl. auch J. Kenner, Journ. Chem. Soc. **105**, 2717 (1914); **117**, 852 (1920); **119**, 1047 (1921); **121**, 675 (1922).

licht.[1]) Wir haben daher die Einwirkung des Cyanamids auf solche Polynitroderivate, die eine labile Nitrogruppe enthalten, sowie auf Halogennitroverbindungen mit labilem Halogenatom studiert. Diese Untersuchungen hatten für uns ein doppeltes Interesse: Erstens stehen sie mit unseren früheren Arbeiten über die Substitutionsprozesse im Benzolringe in Beziehung und ferner gestatteten sie, zu entscheiden, in welcher Form das Cyanamid reagiert. Es ist bekannt, daß dieser wichtigen Substanz nachstehend zwei Formeln zugeschrieben wurden:

$$H_2N{-}CN \qquad\qquad HN{=}C{=}NH,$$

und bisher vermag man nicht zu entscheiden, welche von ihnen das Verhalten des Cyanamids[2]) besser versinnbildlicht. Es ist sehr wahrscheinlich, daß in einer Lösung von Cyanamid beide Formen im Gleichgewicht vorhanden sind; die Aminform ist jedoch vorherrschend.

Läßt man eine ätherische oder wäßrige Lösung von Cyanamid auf eine alkoholische Lösung von 1,2,4-Chlorodinitrobenzol einwirken, so reagieren diese Substanzen nach folgendem Schema:



I.

Und zwar bildet sich das bisher noch unbekannte 2,4-Dinitrophenylcyanamid, das ähnliche Eigenschaften wie die von mehreren Autoren[3]) auf verschiedenen Wegen erhaltenen Mononitrophenylcyanamide aufweist. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Dinitrophenylcyanamids mit konzentrierter Salzsäure wandelt es sich quantitativ in Dinitrophenylharnstoff um. Beim Behandeln des Dinitrophenylcyanamids mit rauchender Salpetersäure geht eine interessante Reaktion vor sich: Vorerst löst sich das Dinitrophenylcyanamid mit einer schönen

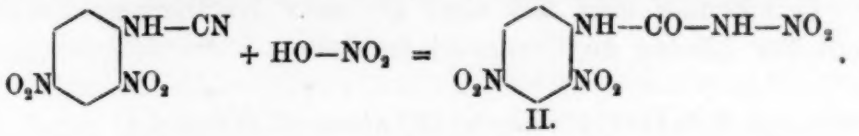
---

[1]) Über das Verhalten von Phenylcyanamid gegenüber dem Pikrinsäure- und 2,4-Dinitrophenol siehe M. Busch, G. Blume u. E. Pungs, dies. Journ. [2] **79**, 532 (1909).

[2]) Diesbezüglich sind interessante Betrachtungen von E. A. Werner gemacht worden in seiner Monographie The chemistry of Urea, S. 82 u. f. (1923).

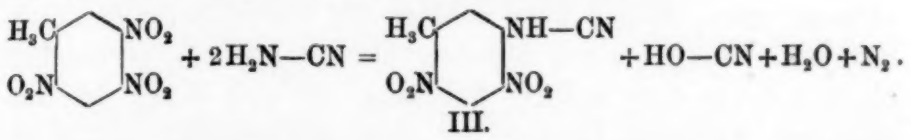
[3]) Vgl. Pierron, Bull. [3] **33**, 69 (1905).

rotvioletten Färbung; diese verschwindet jedoch bald und beim Verdünnen der sauren Flüssigkeit mit Wasser scheidet sich Dinitrophenylnitroharnstoff ab, eine Verbindung, die vor kurzem Rendler[1]) durch Nitrieren von Phenylharnstoff mit rauchender Salpetersäure erhalten hat. Das Dinitrophenylcyanamid addiert also ein Salpetersäuremolekül[2]) nach folgendem Schema:



II.

Wir haben ferner die Einwirkung des Cyanamids auf γ-Trinitrotoluol studiert. Dabei tritt salpetrige Säure auf und die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



III.

Die Cyansäure wird dann teilweise von der salpetrigen Säure nach folgender Gleichung weiter oxydiert[3]):

$$HO—CN + HNO_2 = H_2O + CO_2 + N_2.$$

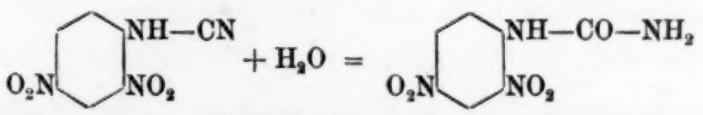
Da aber die Menge der salpetrigen Säure für diese Nebenreaktionen nicht ausreicht, verwandelt sich ein Teil des Cyanamids in Dicyandiamid. Die Eigenschaften des Dinitro-m-tolylcyanamids sind mit denen des oben angeführten Dinitrophenylcyanamids identisch.

Ein gleiches Verhalten gegenüber Cyanamid zeigt das β-Trinitrotoluol; aus dem Reaktionsprodukte gelingt es, durch die angeführte Behandlung den Dinitrotolylharnstoff in reinem Zustande zu isolieren, doch bildet sich gleichzeitig in größerer Menge ein unschmelzbarer Körper, der sich über 300° lebhaft zersetzt; er wurde nicht weiter untersucht.

---

[1]) Rec. trav. chim. **33**, 35 (1914).

[2]) Man kann auch annehmen, daß die Säure zuerst hydrolysierend wirkt:



und daß sie dann den gebildeten Dinitrophenylharnstoff nitriert.

[3]) Vgl. E. A. Werner, Ziet. Oper, S. 57.

In den beschriebenen Versuchen wurde eine wäßrige Lösung von Cyanamid angewendet, wie sie durch Zersetzung des in Wasser aufgelösten und auf 0° abgekühlten Calciumcyanamids mit der berechneten Menge Schwefelsäure erhalten wird. Die filtrierte Flüssigkeit wurde sodann nach Perotti[1]) analysiert.

So konnte man mit einer gewissen Annäherung den Gehalt der Lösung an Cyanamid feststellen.

2,4-Dinitrophenylcyanamid (Formel I).

10 g 1,2,4-Chlorodinitrobenzol, in 100 ccm 95 prozent. Äthylalkohol gelöst, werden mit 35 ccm einer 12 prozent. wäßrigen Cyanamidlösung versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs grün, später aber schlägt die Färbung ins Gelblichrote um. Nach einigen Stunden filtriert man die Flüssigkeit ab, um etwas unveränderte Substanz, die sich durch den Zusatz der wäßrigen Lösung der Base abgesondert hat, abzutrennen; dann säuert man mit verdünnter Salzsäure an. Sofort scheidet eine gelbliche Substanz aus, die aus Alkohol in hellgelben Krystallen vom Schmp. 168—169° krystallisiert.

0,1496 g gaben 35,5 ccm N bei 19° und 745 mm.

Berechnet für $C_7H_4O_4N_4$:		Gefunden:
N	26,69	27,15 %.

Die Substanz ist in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol leicht löslich, wenig in Äther und Ligroin. Sie löst sich in rauchender Salpetersäure und in konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Färbung auf. Wenn man das Dinitrophenylcyanamid in rauchender Salpetersäure auflöst, bis zum Umschlag der Färbung ins Gelbrote stehen läßt und dann mit Wasser verdünnt, erhält man den 2,4-Dinitrophenylnitroharnstoff, der aus einer Mischung von Açeton und Alkohol in gelblichroten Lamellen, die bei 146—147° unter heftiger Zersetzung schmelzen, krystallisiert.

0,1394 g gaben 31,7 ccm N bei 20,8° und 738 mm.

Berechnet für $C_7H_5O_7N_5$:		Gefunden:
N	25,84	25,72 %.

[1]) Gazz. chim. 35, II, 228 (1905).

Diese Substanz ist, was ihr chemisches Verhalten anlangt, mit dem von Rendler[1]) durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Phenylharnstoff erhaltenen Dinitrophenylnitroharnstoff identisch; nur im Schmelzpunkt zeigt sich ein geringer Unterschied, da Rendler 142° angibt. Mit siedendem Wasser entsteht 2,4-Dinitroanilin, durch Einwirkung von Ammoniak der von Rendler ebenfalls beschriebene 2,4-Dinitrophenylharnstoff.

Dieser Dinitrophenylharnstoff wird in fast quantitativer Ausbeute durch Erhitzen des Dinitrophenylcyanamids mit alkoholischer Salzsäure erhalten. Beim Abkühlen bilden sich kleine gelbe Nadeln, die bei 178° schmelzen und dabei eine trübe Schmelze geben.

0,1213 g gaben 26,8 ccm N bei 20° und 735 mm.

Berechnet für $C_7H_6O_5N_4$:		Gefunden:
N	24,77	24,85 %.

Die Substanz gibt mit konzentrierter rauchender Salpetersäure keine Färbung.

4,6-Dinitro-m-tolylcyanamid (Formel II).

10 g γ-Trinitrotoluol, in 200 ccm Äthylalkohol gelöst, werden bei etwa 50—55° mit 30 ccm einer wäßrigen, 12 prozent. Lösung von Cyanamid vermischt; der Zusatz dieser Base färbt die alkoholische Flüssigkeit augenblicklich intensiv dunkelgrün, doch schlägt die Färbung gleich ins Dunkelrote um. Man hält die Flüssigkeit etwa 15 Minuten lang auf der angegebenen Temperatur, kühlt sie sodann ab und filtriert sie rasch. Man kühlt das Filtrat mit Eis und säuert es mit verdünnter Salzsäure an; sofort fällt eine gelbe Substanz in reichlicher Menge aus, die gesammelt und nach dem Trocknen aus wasserhaltigem Alkohol oder Benzol umkrystallisiert wird. So erhält man kleine, goldgelbe Nadeln, die bei 161—162° eine rötlichgelbe, bei höherer Temperatur sich zersetzende Schmelze geben.

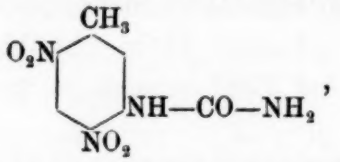
0,1822 g gaben 0,2881 g CO_2 und 0,0469 g H_2O.
0,1920 g „ 43,2 ccm N bei 22° und 743 mm.

Berechnet für $C_8H_6O_4N_4$:		Gefunden:
C	43,25	43,12 %
H	2,70	2,86 „
N	25,22	25,42 „ .

[1]) Rec. trav. chim. **33**, 41 (1914).

Die Substanz ist in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Essigsäure löslich, in Äthyläther und Petroläther wenig löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit Atzkali eine grüne Färbung, die bald darauf ins Rotbraune umschlägt. Diese Substanz löst sich in rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure mit einer schönen carminroten Färbung, die nach kurzem verschwindet und einer goldgelben Färbung Platz läßt.

4,6-Dinitro-m-tolylharnstoff,



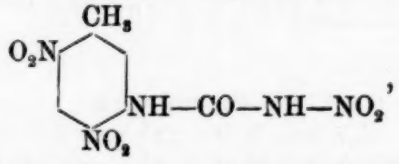
erhält man in sehr guter Ausbeute beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung des 4,6-Dinitro-m-tolylcyanamids mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade. Nach dem Abkühlen scheidet sich eine gelbliche Substanz aus, die aus Alkohol oder verdünntem Aceton in kleinen lichtgelben, bei 205—206° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln krystallisiert.

0,1681 g gaben 0,2453 g CO_2 und 0,0541 g H_2O.
0,0817 g „ 16,8 ccm N bei 23° und 740 mm.

Berechnet für $C_8H_8O_5N_4$:		Gefunden:
C	40,00	39,79 %
H	3,33	3,57 „
N	23,33	23,10 „ .

Die Substanz ist in Aceton, auch in der Kälte, sehr leicht löslich; in der Wärme löslich in Alkohol oder Essigsäure, weniger in Chloroform, Benzol und Petroläther.

4,6-Dinitro-m-tolylnitroharnstoff,



erhält man beim Auflösen von 1 Teil 4,6-Dinitrotolylcyanamid in 10 Teilen rauchender Salpetersäure und Stehenlassen der Lösung bis zum Verschwinden der intensiven carminroten Färbung. Wenn man die saure Flüssigkeit in Wasser schüttet,

sondert sich eine gelbliche Masse in reichlicher Menge aus, die aus Benzol in kleinen gelben, fleischfarbenen Nadeln, Schmp. 168—169° unter Zersetzung, krystallisiert.

0,0478 g gaben 10,6 ccm N bei 25,5° und 739 mm.

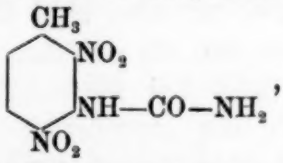
Berechnet für $C_8H_7O_7N_5$:		Gefunden:
N	24,56	24,65 %.

Die Verbindung ist in Alkohol, Aceton und Äthyläther sehr leicht löslich; in Benzol und Chloroform löslich; wenig löslich in Petroläther. Die alkoholische Lösung gibt mit Ätzkali eine grüne Färbung. Durch längeres Sieden mit konzentriertem wäßrigen Ammoniak wandelt sich die Substanz in den vorher beschriebenen Dinitrotolylharnstoff um.

Trinitrotoluol-1,2,3,4 und Cyanamid.

Läßt man eine wäßrige Cyanamidlösung auf eine alkoholische Lösung von β-Trinitrotoluol unter denselben Bedingungen, wie sie für das γ-Isomere beschrieben worden sind, einwirken, so besteht das Reaktionsprodukt hauptsächlich aus einer gelben, unschmelzbaren Substanz, die sich bei etwa 300° zersetzt, ohne richtig zu schmelzen. Diese Verbindung krystallisiert aus Benzol in kleinen Prismen und ist in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Petroläther wenig löslich; sie gibt weder mit konzentrierter Schwefelsäure noch mit rauchender Salpetersäure eine Färbung. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Ätzkali schmutzig rot.

2,4-Dinitro-m-tolylharnstoff,



wurde durch starkes Ansäuern der aus Cyanamid und β-Trinitrotoluol erhaltenen Substanz mit konzentrierter Salzsäure bei halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade erhalten. Aus der gelben, noch heiß von unverändertem Ausgangsmaterial abfiltrierten Flüssigkeit scheidet sich beim Abkühlen eine gelbe Substanz aus; sie krystallisiert aus Alkohol in kleinen lichtgelben Nadeln, die bei 224—225° in eine braunrote Flüssigkeit schmelzen.

0,1447 g gaben 29,4 ccm N bei 17,8° und 748 mm.
0,1210 g „ 24,4 ccm N bei 16° und 749 mm.

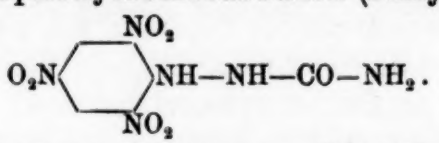
Berechnet für $C_8H_8O_5N_4$:		Gefunden:	
N	23,33	23,40	23,44 %.

Die Verbindung ist in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform löslich, wenig löslich in Petroläther; die alkoholische Lösung gibt mit Ätzkali eine dunkelrote Färbung.

II. Wirkung von Semicarbazid und Semioxamazid auf Pikrylchlorid.

In einer früheren Mitteilung[1]) berichtete ich über die Einwirkung von Semicarbazid auf β- und γ-Trinitrotoluol sowie auf 1,2,4-Chlorodinitrobenzol. Dabei entstehen die entsprechenden Substitutionsprodukte. Ein gleiches Verhalten zeigen Semicarbazid und Semioxamazid gegenüber Pikrylchlorid, wie im folgenden dargetan wird.

2,4,6-Trinitrophenylsemicarbazid (Pikrylsemicarbazid),



6,2 g Pikrylchlorid, in 100 ccm Äthylalkohol gelöst, behandelt man mit einer verdünnt alkoholischen Lösung von Semicarbazid (erhalten durch Zersetzung von 5,6 g Chlorhydrat der in wenig Wasser gelösten Base, mit 1,5 g in 25 ccm Alkohol aufgelöstem Natrium). Nach dem Vermischen färbt sich die Flüssigkeit braunrot und scheidet bald darnach in guter Ausbeute eine gelbe Masse aus, die aus Aceton in kleinen seidigen Nadeln krystallisiert und bei 218—219° unter Zersetzung schmilzt.

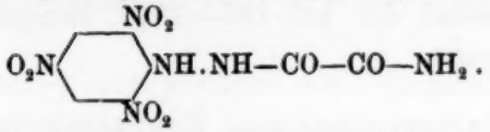
0,1102 g gaben 29,1 ccm N bei 23° und 735 mm.

Berechnet für $C_7H_6O_7N_6$:		Gefunden:
N	29,37	29,45 %.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, Aceton und Essigsäure ausgenommen, wenig löslich; die Lösung gibt mit Alkalilauge eine dunkelrote Färbung.

[1]) Giua, Gazz. chim. 53, 844 (1923).

2,4,6-Trinitrophenylsemioxamazid (Pikrylsemioxamazid),



2,5 g Pikrylchlorid, in 30 ccm Äthylalkohol gelöst, werden mit 2 g Semioxamazid versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbade im Sieden gehalten; schon nach wenigen Minuten bildet sich eine reichliche, zitronengelb gefärbte krystallinische Masse, die von der Pumpe abgesaugt und getrocknet 3 g wiegt. Sie krystallisiert aus einer Mischung von Aceton und Alkohol in kleinen gelben, glänzenden Nadeln, Schmp. 249—250° unter Zersetzung.

0,1438 g gaben 34,4 ccm N bei 21,7° und 736,6 mm.

Berechnet für $C_8H_6O_8N_6$:		Gefunden:
N	26,75	26,73 %

Die Substanz ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln wenig löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit den Alkalilaugen eine rote Färbung.

III. Einwirkung der Benzalalkylamine auf einige aromatische Polynitroderivate.

In einer früheren Mitteilung[1]) habe ich über die Einwirkung von Benzalmethylamin auf β- und γ-Trinitrotoluol berichtet; inzwischen haben wir die Untersuchung auf das Verhalten des Benzaläthylamins, Benzal-n-propylamins und Benzalisoamylamins ausgedehnt. Auch in diesem Falle geht die Reaktion nach der folgenden Gleichung vor sich:

$$CH_3—C_6H_2(NO_2)_2—NO_2 + 2\,C_6H_5—CH{:}NR + H_2O = CH_3—C_6H_2(NO_2)_2—NH—R + 2\,C_6H_5—CHO + ROH + N_2.$$

Man kann daher annehmen, daß die zum erstenmal in der angeführten Mitteilung untersuchte Reaktion der Benzalalkylamine mit solchen aromatischen Polynitroderivaten, die eine labile Nitrogruppe enthalten, durch die neuen Versuche bekräftigt wird und somit allgemeiner Natur ist.

Darstellung des Benzaläthylamins.

Dieses wurde nach der Methode Zaunschirm[2]) durch Erhitzen von Benzaldehyd mit einer alkoholischen Äthylamin-

[1]) Giua, Gazz. chim. **53**, 53 (1923). [2]) Ann. Chem. **245**, 281 (1888).

lösung erhalten; das Reaktionsprodukt wurde der Destillation unterworfen, wobei die bei 195—197° übergehende Portion aufgefangen wurde.

β-Trinitrotoluol und Benzaläthylamin.

2 g β-Trinitrotoluol, in 25 ccm 95 prozent. Äthylalkohol gelöst, werden mit 2,5 g Benzaläthylamin vermischt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Sofort ist eine Gasentwicklung bemerkbar, während sich die Flüssigkeit intensiv gelb färbt und die Ausscheidung einer krystallinischen, gelben Masse in guter Ausbeute vor sich geht; sehr schöne, glänzende, bei 68—69° schmelzende Nadeln aus Alkohol.

0,1773 g gaben 29,1 ccm N bei 22° und 740 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_4N_3$:		Gefunden:
N	18,66	18,50 %.

Die Substanz ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther, sehr leicht löslich. Sie ist das noch nicht bekannte 2,4-Dinitro-m-äthyltoluidin.

γ-Trinitrotoluol und Benzaläthylamin.

Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von γ-Trinitrotoluol mit Benzaläthylamin erhält man unter den angegebenen Bedingungen in bester Ausbeute das 4,6-Dinitro-m-äthyltoluidin[1]), das aus Alkohol in kleinen gelben Nadeln krystallisiert und bei 125—126° schmilzt.

0,1704 g gaben 28,1 ccm N bei 18° und 745 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_4N_3$:		Gefunden:
N	18,66	18,96 %.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich.

Trinitro-p-xylol und Benzaläthylamin.

Durch Erhitzen auf dem Wasserbade des in Alkohol suspendierten Trinitro-p-xylols mit Benzaläthylamin erhält man das bei 132—133° schmelzende 3,5-Dinitro-2-äthylamino-

[1]) Das durch Wirkung des Benzalmethylamins auf γ-Trinitrotoluol erhaltene 4,6-Dinitro-m-methyltoluidin [Gazz. chim. **53**, 54 (1923)] schmilzt bei 172—173° und nicht bei 165°, wie damals angegeben wurde.

1,4-dimethylbenzol, das schon von J. Blanksma[1]) beschrieben wurde.

2,3,5-Trinitro-p-toluylsäure und Benzaläthylamin.

2,7 g 2,3,5-Trinitro-p-toluylsäure[2]), in 25 ccm Äthylalkohol gelöst, erhitzt man einige Minuten lang auf dem Wasserbade mit 4 g Benzaläthylamin; dann läßt man abkühlen und fügt verdünnte Salzsäure hinzu; sofort scheidet in reichlicher Ausbeute eine gelbliche Substanz aus, die auf Filter gesammelt und aus verdünntem Alkohol krystallisiert wird. So erhält man kleine lichtgelbe, glänzende Nadeln, die bei 190—191° schmelzen; bei etwas höherer Temperatur zersetzt sich die Flüssigkeit langsam.

0,1855 g gaben 26 ccm N bei 20,5° und 743 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_6N_3$:	Gefunden:
N 15,61	15,96 %.

Die 2-Äthylamino-3,5-dinitro-p-toluylsäure löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther.

Benzal-n-propylamin und Trinitrotoluol β und γ.

Darstellung des Benzal-n-propylamins.

Dieses wurde wie das Benzaläthylamin nach den Angaben von Zaunschirm[3]) dargestellt; das Reaktionsprodukt siedete bei 216—218° unter normalem Drucke.

β-Trinitrotoluol und Benzalpropylamin.

2,3 g 3-Trinitrotoluol, in 30 ccm Alkohol gelöst, versetzt man mit 2,6 g Benzalpropylamin und erhitzt während etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade; beim Abkühlen scheidet sich eine gelbe Masse aus, die aus 60 prozent. Alkohol krystallisiert. Schöne lichtgelbe Lamellen, die bei 64—65° schmelzen.

0,0818 g gaben 12,4 ccm N bei 16° und 743 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_4N_3$:	Gefunden:
N 17,57	17,68 %.

[1]) Rec. trav. chim. 24, 51 (1905).
[2]) Gazz. chim. 52, I, 186 (1922).
[3]) Ann. Chem. 245, 282 (1888).

Das 2,4-Dinitro-n-propyl-m-toluidin ist in Alkohol, Aceton, Benzol und Essigsäure sehr leicht löslich.

γ-Trinitrotoluol und Benzal-n-propylamin.

Die Reaktion zwischen γ-Trinitrotoluol und Benzal-n-propylamin geht in ähnlicher Weise vor sich; beim Abkühlen erhält man eine gelbe Masse, die aus Alkohol in glänzenden Prismen, die bei 106—107° schmelzen, krystallisiert.

0,1520 g gaben 23 ccm N bei 16° und 736 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_4N_3$:	Gefunden:
N 17,57	17,31 %.

Das 4,6-Dinitro-n-isoamyl-m-toluidin ist in Alkohol, Benzol, Aceton und Essigsäure löslich.

Benzal-isoamylamin und γ-Trinitrotoluol.

Darstellung des Benzalisoamylamins.

Die Base wurde nach Schiff[1]) durch Erhitzen von Benzaldehyd und Isoamylamin in alkoholischer Lösung hergestellt. Das Benzalisoamylamin siedet unter einem Drucke von 748 mm bei 244—245°.

Bei gelindem Erhitzen von 2,3 g in Alkohol gelöstem γ-Trinitrotoluol mit 3,6 g Benzalisoamylamin färbt sich die Flüssigkeit gleich rot, während sich reichlich Stickstoff entwickelt. Beim Abkühlen erhält man eine gelbe Masse, die aus Alkohol in glänzenden Lamellen krystallisiert; Schmp. 87—88°.

0,1207 g gaben 17 ccm N bei 19° und 741,3 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{17}O_4N_3$:	Gefunden:
N 15,73	16,01 %.

Das 4,6-Dinitro-m-isoamyltoluidin ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, Petroläther ausgenommen, leicht löslich.

Läßt man unter denselben Umständen β-Trinitrotoluol und Benzalisoamylamin reagieren, so bildet sich öliges 2,4-Dinitro-m-isoamyltoluidin, das jedoch in reinem Zustande nicht isoliert wurde.

---

[1]) Ann. Chem. **140**, 93 (1866).

Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen.

11. Mitteilung:

Über die Einwirkung des Phenylhydrazin-Bisulfitgemisches auf Azofarbstoffe.

Von

Hans Th. Bucherer und **Fritz Stickel.**

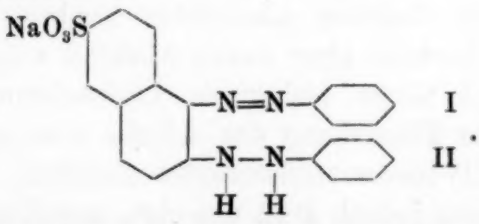
[Aus dem technisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 9. Juni 1925.)

A. Theoretischer Teil.

Einleitung.

Bucherer und Zimmermann[1]) erhielten bei der Einwirkung des Phenylhydrazinbisulfitgemisches auf Croceïnorange (= Anilindiazo-Schäffersalz) einen gelben krystallinischen Körper, der, mit Alkali behandelt, einen roten Farbstoff von folgender Konstitution lieferte:

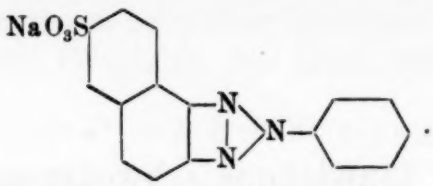


I

II

Sie ließen auf diesen roten Farbstoff Nitrit und Säure einwirken, und es stellte sich hierbei überraschenderweise heraus, daß der Körper unter Abspaltung von diazotiertem Anilin sich entfärbte und ein farbloses Produkt hinterblieb, das durch Analyse und Reaktionen als Phenylpseudazimid-sulfonsäure erkannt wurde:

[1]) Dies. Journ. [2] **103**, 288 (1925).



Was den Mechanismus der Reaktion anbelangt, so war unter anderem zweifelhaft und nicht aufgeklärt worden, ob das abgespaltene Anilin von dem Phenylkern I oder von dem Kern II stammte.

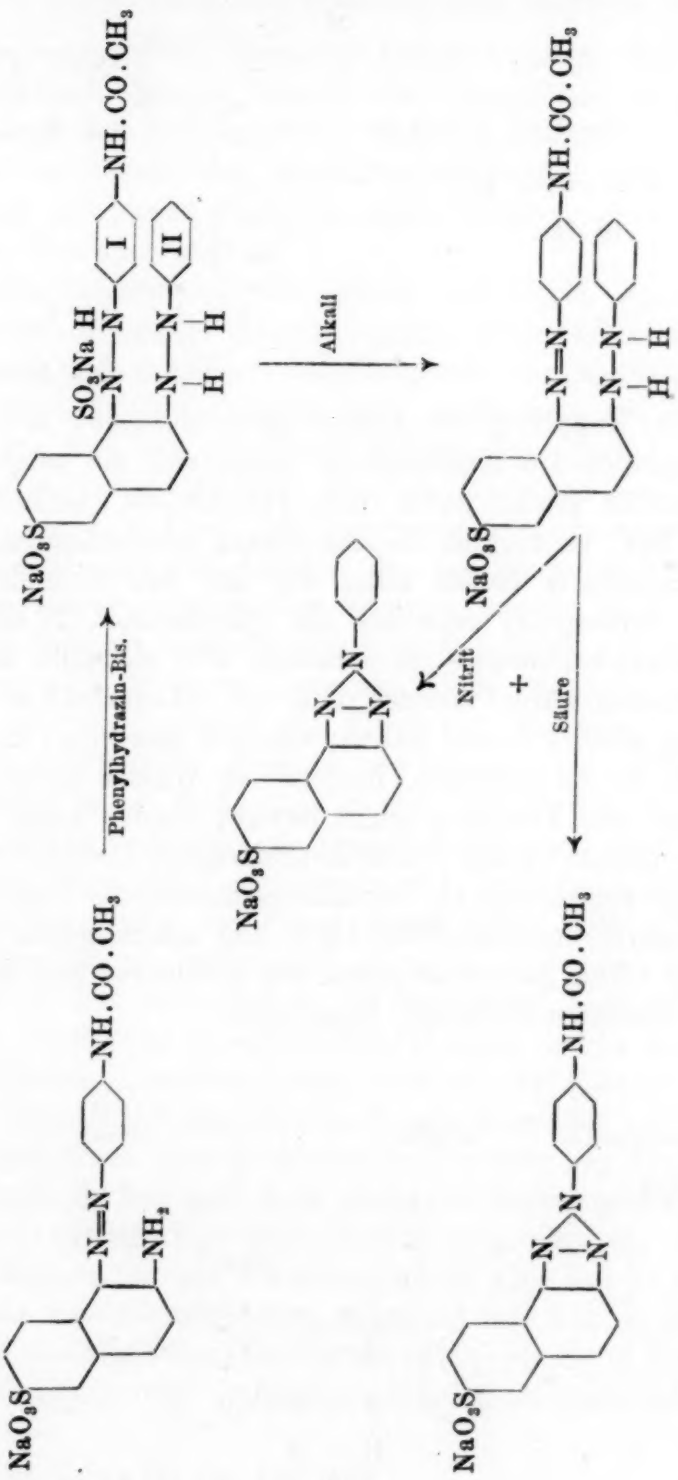
Bucherer und Zimmermann[1]) wollten eine Entscheidung über diese Frage dadurch herbeiführen, daß sie den Farbstoff aus p-Aminoacetanilid und Brönnersäure der Einwirkung des Phenylhydrazinbisulfitgemisches, unter nachfolgender Behandlung mit Alkali, aussetzten und den so entstandenen Hydrazinoazofarbstoff der Einwirkung von Nitrit und Säure unterwarfen (vgl. nebenstehendes Schema S. 311).

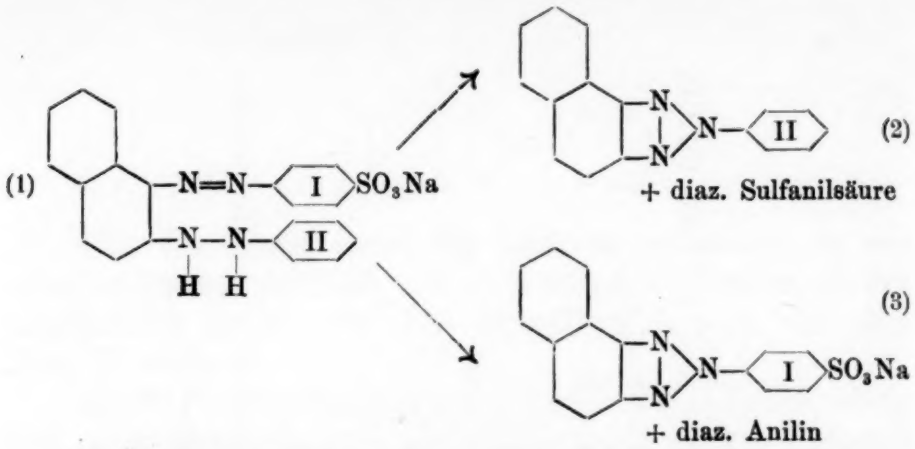
Bei diesem Farbstoff hat Kern I eine Acetaminogruppe, und es wäre deshalb ein leichtes gewesen festzustellen, welcher der beiden Kerne durch die Einwirkung der Salpetrigen Säure abgespalten worden wäre. Man würde also einmal Acetaminophenylpseudazimid-sulfonsäure, im anderen Falle Phenylpseudazimid-sulfonsäure erhalten. Die Durchführung scheiterte aber an der leichten Verseifbarkeit der Acetylgruppe durch Alkali, wodurch eine Mischung von verseiftem und unverseiftem Farbstoff erhalten wurde. Um ein einheitliches Produkt zu bekommen, wäre längeres alkalisches Kochen erforderlich gewesen. Sie glaubten aber davon Abstand nehmen zu müssen, weil sie nach ihren bisherigen Beobachtungen annahmen, daß durch die Einwirkung des Alkalis eine weitgehende Zersetzung des Hydrazinoazofarbstoffes einträte.

Wählt man jedoch statt des eben angeführten Bucherer-Zimmermannschen Hydrazinoazokörpers z. B. einen isomeren Farbstoff, bei dem sich die Sulfogruppe statt im Naphthalinkern im Phenylkern (I) befindet, so müßte bei der Einwirkung von Nitrit und Säure entweder diazotiertes Anilin oder diazotierte Sulfanilsäure abgespalten werden [vgl. die Formeln (1), (2) und (3), S. 312].

---

[1]) Dies. Journ. [2] **103**, 292 (1921).

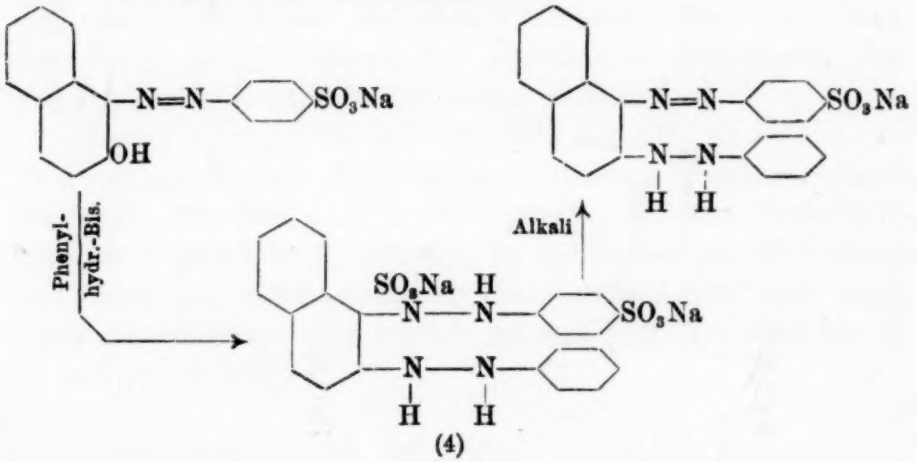

Phenylhydrazin-Bis.
Alkali
Nitrit
+
Säure



Nach Kupplung der Diazoniumverbindungen mit R-Salz (= 2-Naphthol-3, 6-disulfonsäure) lassen sich die entstandenen Azofarbstoffe leicht durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser bzw. verdünnter Kochsalzlösung unterscheiden.

Andererseits müßte man, wie aus den Formeln (1), (2) und (3) hervorgeht, entweder ein Pseudazimid (2) oder eine Pseudazimid-sulfonsäure (3) erhalten, die ebenfalls leicht zu unterscheiden wären dadurch, daß das Pseudazimid in Wasser unlöslich, aber in Benzol löslich; während umgekehrt die Sulfonsäure in Benzol unlöslich, hingegen in Wasser löslich ist, so daß auch eine Trennung leicht bewirkt werden kann.

Der oben erwähnte Hydrazinoazofarbstoff (1) wird durch Kondensation von Orange II (= Sulfanilsäure-diazo-β-Naphthol) mit dem Phenylhydrazinbisulfitgemisch und nachfolgende Behandlung mit Alkali, ganz analog dem von Bucherer und Zimmermann erzeugten Farbstoff, hergestellt:



1. Einwirkung von Nitrit auf den Farbstoff (1).

Die angestellten Versuche haben ergeben, daß bei der Spaltung beide Körper, sowohl das Pseudazimid als auch die Sulfonsäure des Pseudazimids, entstehen können, und daß es nur an der Wahl der Reaktionsbedingungen liegt, ob die Reaktion vorwiegend nach der einen Richtung oder nach der anderen Richtung verläuft.

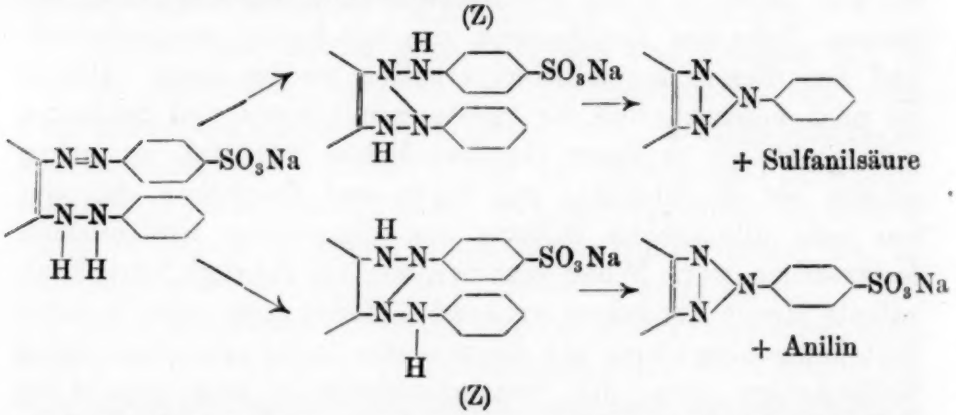
Beide Körper konnten isoliert und durch Analyse und Reaktionen als solche erkannt werden. Während man nämlich mit Nitrit und Salzsäure hauptsächlich eine Abspaltung von diazotiertem Anilin feststellen kann, erhält man mit Nitrit und Essigsäure fast nur diazotierte Sulfanilsäure und auch dementsprechend im ersten Falle die Sulfonsäure des Pseudazimids, die sich leicht in Form des Natriumsalzes aussalzen läßt, im zweiten Falle das Pseudazimid, das mit Benzol ausgeschüttelt und aus diesem krystallisiert erhalten werden kann. Hierzu sei noch bemerkt, daß die Spaltung mit Nitrit und Salzsäure mit wesentlich größerer Geschwindigkeit vor sich zu gehen scheint als die Spaltung mit Nitrit und Essigsäure, bei der nur eine allmähliche Bildung von diazotierter Sulfanilsäure festzustellen war. Wenn man weniger als die dem Nitrit äquivalente Menge Essigsäure verwendet, findet auch nach längerer Zeit keine Abspaltung von diazotiertem Anilin oder diazotierter Sulfanilsäure statt, die Pseudazimidbildung tritt also unter diesen Umständen vollkommen zurück. Das rote Ausgangsmaterial (1) hat sich aber in ein Gelbbraun verwandelt, das übrigens auch dann in erheblichen Mengen, neben der Diazoniumverbindung, auftritt, wenn man an Salzsäure weniger als die dem Nitrit äquivalente Menge anwendet. Wurde zu diesem Gelbbraun nun konzentrierte Salzsäure gegeben, so trat sofort Spaltung ein, falls noch genügend Nitrit vorhanden war.

Nach diesem Verhalten konnte man glauben, daß der braune Körper nur ein Zwischenprodukt vom Rot (1) auf dem Wege zur Pseudazimidbildung sei, und daß man es vielleicht mit einer analogen Reaktion zu tun hätte, wie sie O. Fischer[1]) beim Übergang der gefärbten Kondensationsprodukte aus

[1]) Dies. Journ. [2] **104**, 105 (1922).

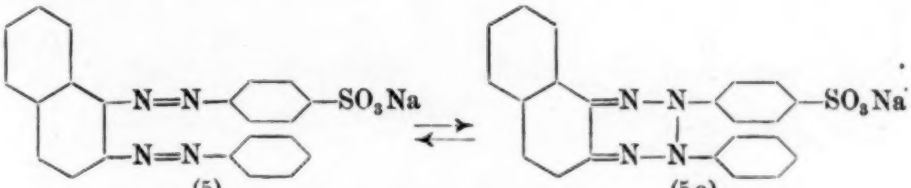
Aldehyden und o-Aminoazokörpern in die farblosen „Triazine“ festgestellt hat. Es handelt sich bei O. Fischer nämlich um den Übergang eines Azoazomethins in ein Anilidoimidazol:

In ganz analoger Weise könnte man sich vorstellen, daß die Umwandlung des roten Körpers (1) in den gelbbraunen Körper den Übergang eines Hydrazinoazofarbstoffes in ein Arylidodihydrophenylpseudazimid (Z) bedeutet, und daß letzteres unter der Einwirkung der Salpetrigen Säure und der Salzsäure die Elemente des Anilins bzw. der Sulfanilsäure in Form der Diazoniumverbindungen abspaltet:



Daß der Zwischenkörper (Z), im Gegensatz zu dem O. Fischerschen Zwischenkörper, Anilin bzw. Sulfanilsäure als Diazoniumverbindungen abspaltet, ist nicht so sehr verwunderlich, weil die beiden o-ständigen Stickstoffatome des Arylido-dihydropseudazimidringes die Elemente des Anilins bzw. der Sulfanilsäure aufweisen, während bei der O. Fischerschen Anilidoimidazolverbindung der Wasserstoff, der die Arylidogruppe zum Anilin bzw. zur Sulfanilsäure ergänzt, fehlt, so daß bei der Einwirkung von Nitrit und Salzsäure nur die von O. Fischer nachgewiesene Nitrosoverbindung entstehen kann:

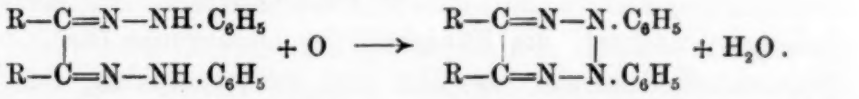
Nachdem sich aber im weiteren Verlauf der Arbeit herausstellte, daß der oben erwähnte gelbbraune Körper sich durch Reduktion wieder in Rot (1) verwandeln läßt und daher als Oxydationsprodukt des roten Hydrazinoazokörpers anzusehen ist, mußte von der Annahme, daß die Entstehung des Gelbbrauns analog der O. Fischerschen „Triazinbildung" verläuft, Abstand genommen werden. Dem gelbbraunen Körper, der unten noch näher beschrieben wird, kommt die folgende Konstitution zu:



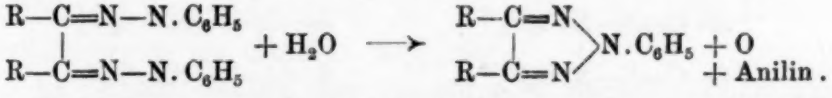
(5) (5a)

Was den Mechanismus der Reaktion anbelangt, so ist folgendes zu bemerken: Wenn man Formel (5a) in Betracht zieht, so kann man das Gelbbraun sehr wohl als Analogon der v. Pechmannschen[1]) Tetrazone auffassen, ebenso wie der rote Farbstoff in der Formulierung 1a (vgl. u.) als Osazon angesehen werden kann.

v. Pechmann hatte die Beobachtung gemacht, daß die Osazone sich leicht unter Austritt von zwei Wasserstoffatomen zu Tetrazonen oxydieren lassen:



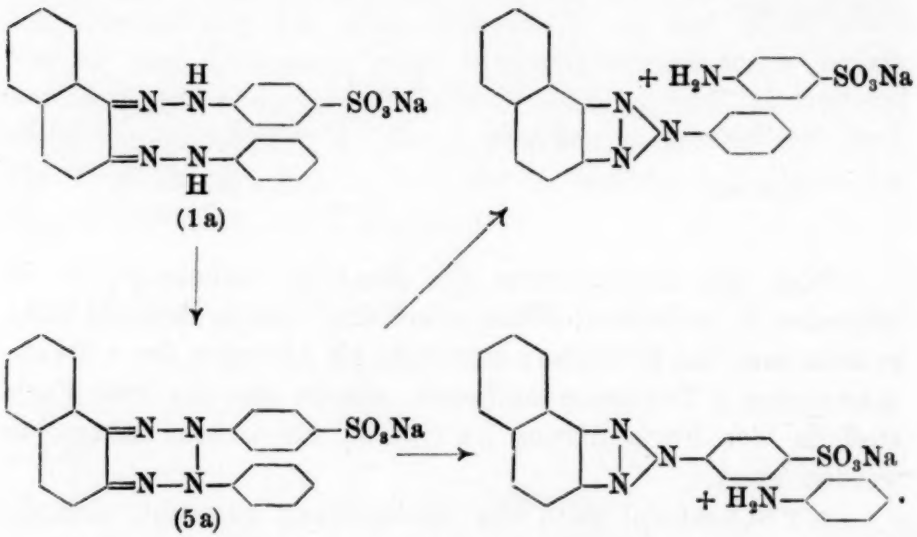
Werden die so entstandenen ringförmigen Verbindungen (Osotetrazone) der Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren ausgesetzt, so spalten sie einen Anilinrest ab, und der Sechsring geht in einen beständigen Fünfring der Osotriazone über:



Die Reaktion verläuft jedoch nicht glatt im Sinne dieser Gleichung, sondern ist begleitet von einer Nebenreaktion, durch die ein Teil des Materials in anderer Richtung verändert, wahrscheinlich oxydiert wird.

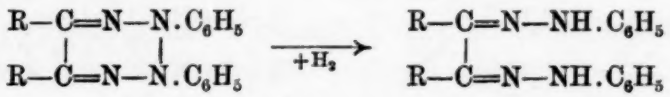
[1]) Ber. 21, 2753 (1888).

Bucherer und Zimmermann hatten, ohne den gelbbraunen Zwischenkörper (5) gekannt zu haben, angenommen, daß bei dem roten Hydrazinoazokörper die Abspaltung des Anilinrestes analog der v. Pechmannschen Reaktion verlaufen könne, und diese Annahme hat durch die Auffindung des gelbbraunen Zwischenkörpers (5) bzw. (5a) stark an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Auf den roten Hydrazinoazofarbstoff (1a) angewandt, würde sich das Formelbild wie folgt gestalten:



Gegen die Auffassung des gelbbraunen Körpers (5a) als Osotetrazon könnte die leichte Umkehrbarkeit der Reaktion sprechen, nämlich die Fähigkeit des Gelbbrauns (5a), durch Wasserstoffanlagerung das Rot (1a) zurückzubilden, ein Vorgang, der die Aufspaltung eines Sechserringes durch Lösen von zwei Stickstoffbindungen voraussetzen würde.

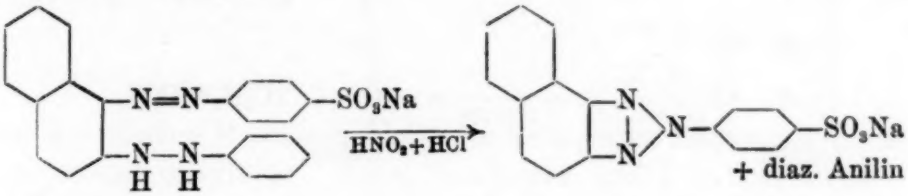
Ob die Überführung eines Osotetrazons in das entsprechende Osazon:



bisher bewirkt worden ist, ließ sich nicht feststellen.

Auffällig ist, daß das Gelbbraun (5) durch Nitrit und überschüssige Salzsäure sofort in Pseudazimid und Diazoniumverbindung zerfällt, während es durch Nitrit und überschüssige Essigsäure nur langsam gespalten wird.

Bis zu welchem Betrage nun bei der Einwirkung von Nitrit und Säure auf den roten Farbstoff (1) die Reaktion unmittelbar vom Rot zum Pseudazimid führt, und in welchem Betrage sie über das Gelbbraun (5) als Zwischenkörper verläuft, hängt von den Reaktionsbedingungen ab, und zwar scheint, wie früher schon erwähnt, bei der Einwirkung von Nitrit mit überschüssiger Salzsäure ein Reaktionsverlauf im Sinne der Formel:

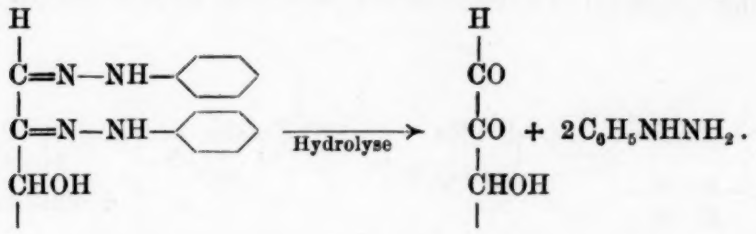


bevorzugt zu sein, während bei Anwendung von abnehmenden Mengen Essigsäure die Reaktion sich immer mehr im Sinne der Entstehung des gelbbraunen Körpers (5) verschiebt und schließlich sogar so träge verlaufen kann, daß die Reaktion bei Braun (5) stehen bleibt. Es erscheint jedoch, trotz der neuerdings beobachteten Zwischenreaktion Rot ⟶ Braun, das andere Extrem nicht ausgeschlossen, daß nämlich bei Anwendung genügender Mengen von Salzsäure die Oxydation des Rots (1) zu Braun (5) überhaupt nicht stattfindet. Ob die an dem roten Hydrazinoazokörper gemachten Beobachtungen über sein Verhalten gegenüber Nitrit und Säure auch für andere Körper dieser Klasse Gültigkeit haben, muß dahingestellt bleiben, bis weiteres Material vorliegt. Es ist bei den oben angeführten Versuchen mit dem roten Farbstoff (1) nicht ausgeschlossen, daß die am Phenylkern (I) sitzende Sulfogruppe einen bestimmenden Einfluß auf die Reaktion ausübt, so daß beim Ersatz derselben durch andere Gruppen oder durch Einführung neuer Gruppen in den Kern (II) die Reaktion möglicherweise ein anderes Bild zeigt.

An einem Osazon der Zuckerreihe wurden einige kurze Versuche in dieser Richtung angestellt und dabei ein gewisser Parallelismus beobachtet. Zur Verwendung gelangte das von Emil Fischer[1]) beschriebene, aus Traubenzucker und Phenylhydrazin hergestellte Glucosazon, das mit Nitrit und Salzsäure

[1]) Ber. 23, 2120 (1890).

ebenfalls diazotiertes Anilin abspaltete. Allerdings blieb unverändertes Glucosazon zurück, das bei erneuter Einwirkung von Nitrit und Salzsäure wiederum diazotiertes Anilin neben unverändertem Glucosazon ergab. Es muß zunächst dahingestellt bleiben, ob der ganze Vorgang nicht auf eine einfache Hydrolyse des Glucosazons zurückzuführen ist, wobei das letztere in Glucoson und Phenylhydrazin zerfällt:



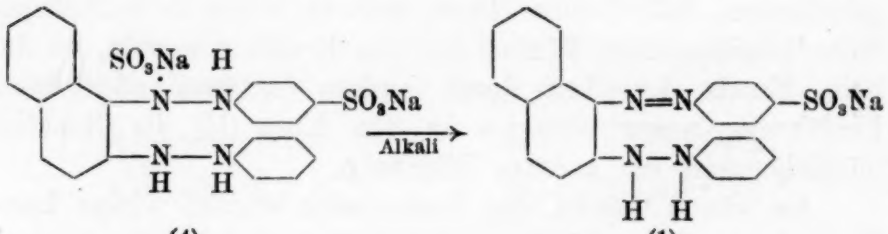
Phenylhydrazin gibt aber bekanntlich mit Nitrit und Salzsäure Benzoldiazoniumchlorid. Bemerkenswert ist, daß Salzsäure allein (ohne Salpetrige Säure) nur in geringem Maße spaltend auf das Glucosazon einwirkt.

2. Gelbbraun (5) bzw. (5a).

(o-Disazofarbstoff oder Osotetrazon.)

Der gelbbraune Körper, den wir bisher als Zwischenprodukt auf dem Wege vom Rot (1) zum Pseudazimid kennen gelernt haben, wurde im Verlaufe der Arbeit auch auf andere Weise erhalten.

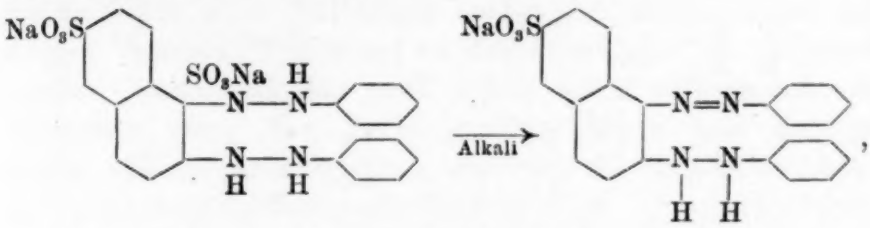
Bei der Herstellung des Rots (1) aus dem gelben Farbstoff (4) mit Alkali:



(4) (1)

zeigte sich, daß es fast unmöglich war, das Rot immer im gleichen leuchtenden Farbton zu gewinnen. Es ließ sich an Hand einer Reihe von Versuchen feststellen, daß der Farbton an Reinheit verlor, je länger das Alkali einwirkte. Schon

Bucherer und Sonnenburg[1]) erwähnen, daß der Versuch, ihren aus Croceïnorange (= Anilindiazo-Schäffersalz) durch Kochen mit dem Phenylhydrazinbisulfitgemisch hergestellten gelben Farbstoff mit Alkali quantitativ in den roten Hydrazinoazofarbstoff überzuführen:



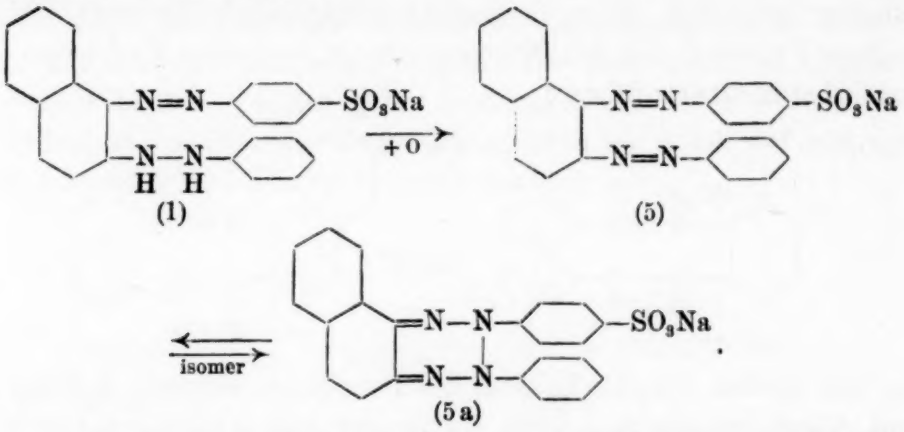
an der großen Empfindlichkeit des Rots gegen längeres Kochen mit Alkali scheiterte. Auch Bucherer und Zimmermann[2]) sprechen von einer allmählichen Zersetzung ihres Hydrazinoazofarbstoffes (s. oben) durch Alkali.

Es war nun von Interesse, näher zu untersuchen, wie diese scheinbare Zersetzung vor sich ging, und was für Spaltprodukte dabei entstehen. Zu diesem Zwecke wurde etwas Rot (1), wegen seiner Schwerlöslichkeit, mit ganz verdünnter Natronlauge gekocht.

Das leuchtende Rot war bald verschwunden und hatte einem trüben Rotbraun Platz gemacht, das in der Farbstärke weit hinter dem Ausgangsmaterial zurückstand. Nach längerem Kochen verwandelt es sich allmählich in Gelbbraun und bleibt dann gegen weiteres Kochen mit Alkali unverändert. Die Eigenschaften des erhaltenen Produktes waren, ganz abgesehen von der Farbe, vollständig verschieden von denen des Ausgangsmaterials. So wird z. B. das Rot (1) mit konzentrierter Salzsäure violett, während das erhaltene Gelbbraun (5) durch Mineralsäuren nahezu entfärbt wird. Die Vermutung, daß es sich hier lediglich um eine Oxydation handele, wurde bestätigt. Der gelbbraune Körper (5) läßt sich mit Leichtigkeit durch Reduktionsmittel, wie alkalische Glucose und alkalisches Hydrosulfit, in das ursprüngliche Rot (1) zurückverwandeln, und umgekehrt kann das Rot wieder zu Braun oxydiert werden. Danach können dem gelbbraunen Körper nur die folgenden

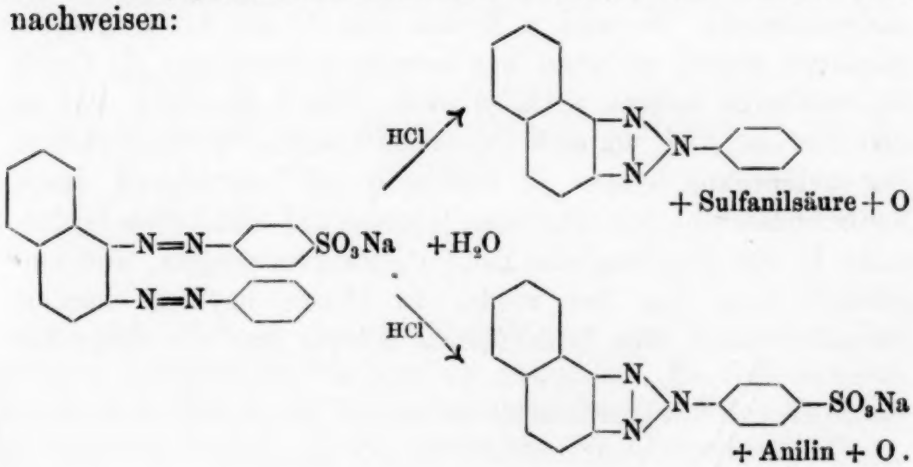
[1]) Dies. Journ. [2] **81**, 42 (1910).
[2]) Dies. Journ. [2] **103**, 292 (1921).

Formeln (5) und (5a) zukommen, wozu auch die Analyse passende Werte ergab:

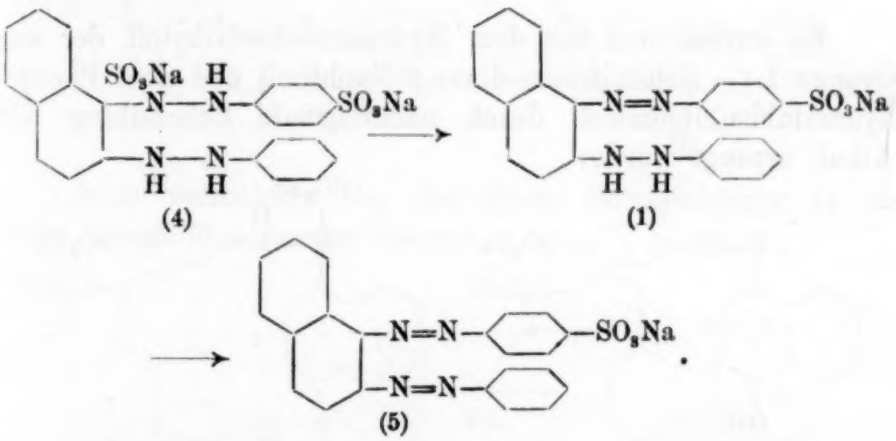


Die geringe Farbintensität des gelbbraunen Farbstoffes ist leicht erklärlich, da derselbe nur chromophore Gruppen in Form seiner Azogruppen enthält, während ihm die auxochrome Gruppe fehlt, die bei dem roten Farbstoff (1) als Hydrazinogruppe vorhanden ist.

Die Abschwächung des Farbtons beim Übergang von Rot (1) in Braun (5) ist sehr erheblich und tritt beim Ansäuern mit Mineralsäuren, wie schon erwähnt, besonders hervor, wodurch man ein nahezu farbloses Produkt erhält, was Bucherer und Mitarbeiter veranlaßte, eine Zerstörung des Farbstoffes anzunehmen. Wird dagegen das Gelbbraun (5) mit Salzsäure gekocht, so tritt eine Aufspaltung ein, und Sulfanilsäure bzw. Anilin einerseits und Phenylpseudazimid bzw. Phenylpseudazimidsulfonsäure andererseits lassen sich nachweisen:



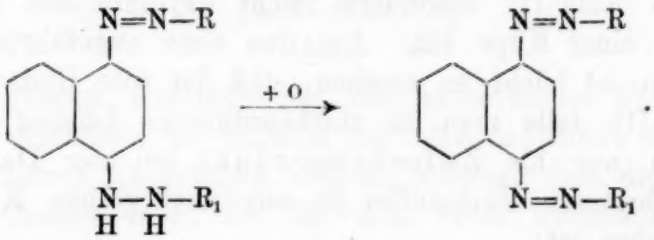
Bei der Oxydation des roten Hydrazinoazofarbstoffes zu Gelbbraun (5) scheint das Alkali die Rolle eines Katalysators zu spielen, denn die Oxydation des Rots (1) allein durch den Luftsauerstoff, z. B. beim Kochen mit reinem Wasser, dauert viel länger. Auch zeigte sich z. B., daß sich der Farbstoff, der in Form eines Farbteiges aufbewahrt wurde, schon nach einigen Wochen, wenigstens an der Oberfläche, zu Gelbbraun oxydiert hatte; offenbar weil Alkali nicht vollkommen ausgewaschen war. Ein Farbteig ohne Alkali hält sich viel länger. Es sei noch erwähnt, daß sich die alkalische Lösung des aus dem gelbbraunen Farbstoff (5) durch Reduktion erzeugten Rots (1) besonders leicht oxydiert und fast den Anschein einer Küpe hat. Aus den eben angeführten Beobachtungen ist leicht zu ersehen, daß der rote Hydrazinoazofarbstoff (1), falls man in starkverdünnter Lösung arbeitet, eigentlich nur als Zwischenprodukt bei der Darstellung des gelbbraunen Farbstoffes (5) aus dem gelben Körper (4) anzusprechen ist:



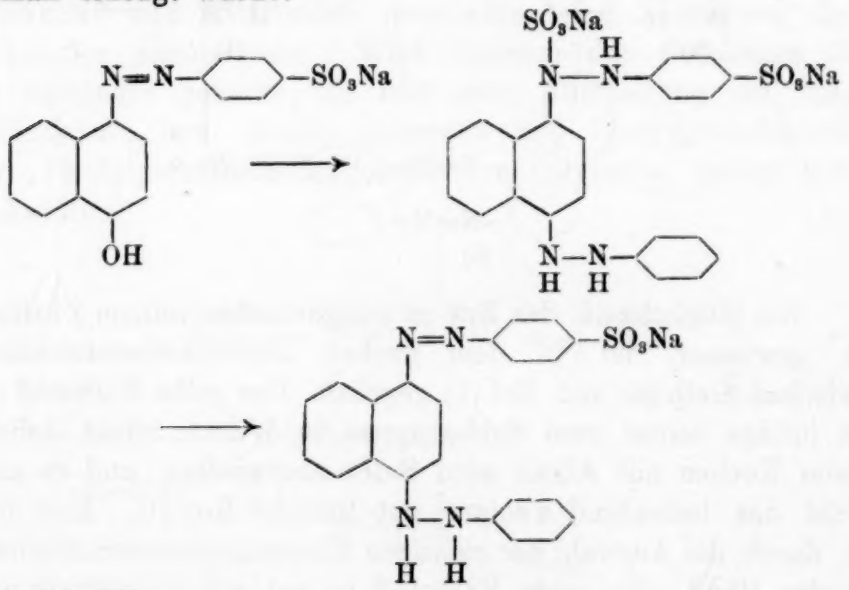
Die Möglichkeit, das Rot in einigermaßen reinem Zustand zu gewinnen, ist in dem großen Löslichkeitsunterschied zwischen Gelb (4) und Rot (1) gegeben. Der gelbe Farbstoff (4) ist infolge seiner zwei Sulfogruppen in Wasser leicht löslich. Beim Kochen mit Alkali wird Sulfit abgespalten, und es entsteht das bedeutend weniger gut lösliche Rot (1). Man hat es, durch die Auswahl der richtigen Konzentrationsverhältnisse, in der Hand, den roten Farbstoff so gut wie quantitativ aus der alkalischen sulfithaltigen Lösung auszufällen und dadurch

der weiteren Einwirkung des Alkalis bzw. der Oxydation zu entziehen. Kühlt man rasch ab, nutscht und wäscht das Alkali gut aus, so erhält man ein ziemlich reines und beständiges Rot (1).

Im Verlauf der Arbeit gelangte eine Patentanmeldung der Firma Kalle zu unserer Kenntnis, wonach, analog den Arbeiten von Bucherer und Zimmermann, mit Hilfe von Bisulfit, Phenylhydrazin oder Phenylhydrazinderivate in p-Stellung zu den Azogruppen in den Kern eintreten. Der hierbei entstehende Phenylhydrazino-p-Azofarbstoff wird laut Patentanmeldung[1]) mit Chlorsoda zu einem p-Disazofarbstoff oxydiert:



Es wurden nun mit dem Hydrazino-Azofarbstoff, der aus Orange I (= Sulfanilsäure-diazo-β-Naphthol) und dem Phenylhydrazinbisulfitgemisch durch nachfolgende Behandlung mit Alkali erzeugt wurde:



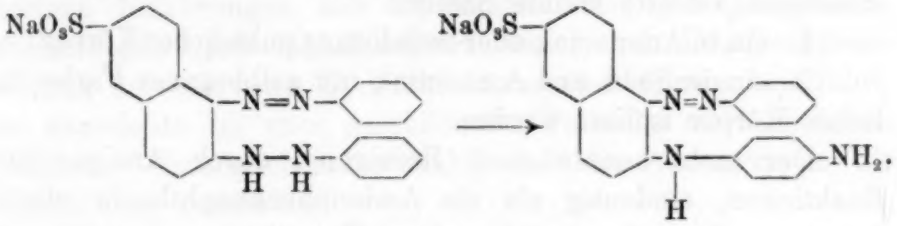
[1]) Patentanmeldung vom 9. 6. 1914 (K. 59173 IV/22a).

ebenfalls Versuche unternommen, um die Einwirkung des Alkalis kennen zu lernen. Das Resultat war, daß der Farbstoff sich in dieser Beziehung genau so verhält wie die oben besprochenen Hydrazinoazofarbstoffe. Man konnte ebenso leicht durch Kochen mit Alkali die Oxydation bewerkstelligen, wie die Reduktion zum Ausgangsmaterial mit Glucose in alkalischer Lösung.

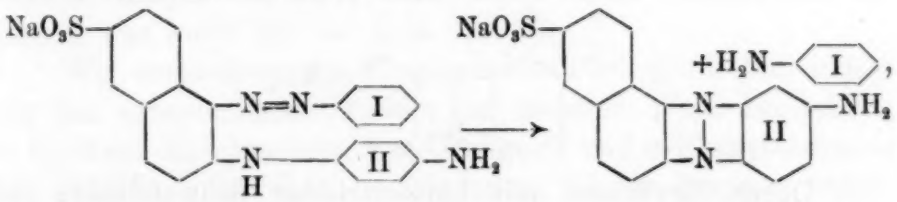
3. Violetter Körper.

(Semidinumlagerung?)

In Anknüpfung an den von Bucherer und Zimmermann[1]), bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf ihren roten Hydrazinoazofarbstoff, erhaltenen violetten Körper, wurde auch der Farbstoff (1) auf sein Verhalten gegen Säuren geprüft. Bucherer und Zimmermann hielten die von ihnen erhaltene violette Farbstoffsäure für ein semidinartiges Umlagerungsprodukt ihres roten Körpers:



Auch vermuteten sie, daß dieser Semidinkörper in ein Azin übergeführt werden könne:



ohne daß sie dieses Azin jedoch mit Sicherheit nachweisen konnten. Im vorliegenden Fall spielt, bei der Aufklärung der Reaktion, die Stellung der Sulfogruppe insofern eine wichtige Rolle, als die Sulfogruppe des roten Körpers (1) bei der Umlagerung in den Semidinkörper im Molekül erhalten bleibt, also einen in Soda löslichen Farbstoff bilden muß, während bei der Bildung des Azins die Sulfogruppe, gleichzeitig mit

[1]) Dies. Journ. [2] **103**, 309 (1921).

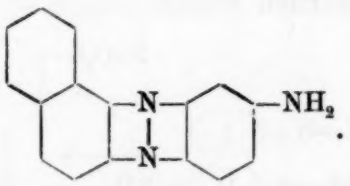
dem Phenylkern (I), in Form von Sulfanilsäure abgespalten wird, was die Entstehung einer wasserunlöslichen Azinbase zur Folge hat, so daß die Unterscheidung zwischen Semidin und Azin ohne weiteres durch die Löslichkeit in Soda bzw. Benzol getroffen werden kann.

Die Einwirkung der Salzsäure auf den roten Farbstoff (1) wurde, im Hinblick auf die Schwerlöslichkeit des Rots in Salzsäure, so vorgenommen, daß der möglichst trocken gesaugte Farbstoff in einer Reibschale mit konzentrierter Salzsäure angerieben und einige Tage unter öfterem Durchreiben stehen gelassen wurde. Gleich beim Vermischen der Salzsäure mit dem Rot (1) tritt Dunkelviolettfärbung auf, und danach ist äußerlich keine Veränderung mehr wahrzunehmen.

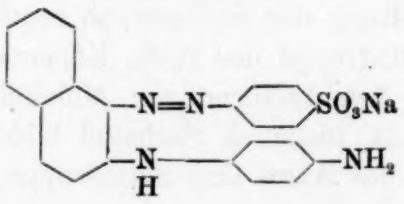
Es gelang nun tatsächlich, ein Produkt zu erhalten, das dem erwarteten Azin entsprach. Bei der Aufarbeitung des eben erwähnten, aus Rot (1) und konzentrierter Salzsäure entstandenen Violetts konnte nämlich

1. ein in Ammoniak oder Sodalösung unlöslicher Körper und
2. ein in Soda und Ammoniak mit gelbbrauner Farbe löslicher Körper isoliert werden.

Der erste konnte nach Reinigung, durch Analyse und Reaktionen, eindeutig als ein Aminophenonaphthazin identifiziert werden, dem nach seiner Entstehungsweise folgende Konstitution zukommt:



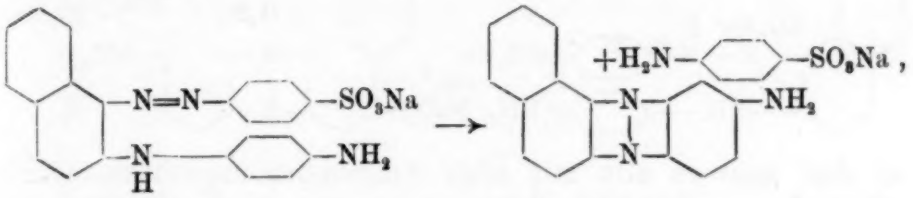
Durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure ließ sich das Aminoazin teilweise in eine Sulfonsäure verwandeln, erkennbar an der Leichtlöslichkeit in Wasser. Der zweite Körper:



wurde, nach der Trennung vom Azin mittels Sodalösung, durch

Salzsäure abgeschieden und die zu erwartende Sulfanilsäure im salzsauren Filtrat nachgewiesen.

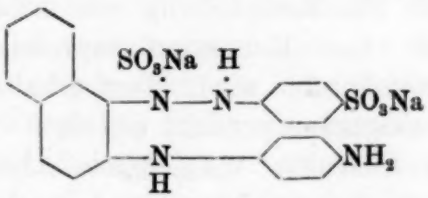
Die Analysenwerte für den zweiten Körper stimmen aber nicht. Verschiedene Reaktionen, die mit der violetten Farbstoffsäure vorgenommen wurden, lassen es zweifelhaft erscheinen, ob man in dem Körper das Semidinumlagerungsprodukt von Rot (1) erblicken darf. So müßte der violette Farbstoff, als Zwischenprodukt, doch leicht in das oben erhaltene Azin überzuführen sein:



was aber in keinem Falle gelang, während nach den bisherigen Erfahrungen alle arylsubstituierten β-Naphthylaminazofarbstoffe leicht in Azine überzuführen sind. Der Reaktionsverlauf, der vom roten Hydrazinoazofarbstoff (1) zum Azin führt, ist angesichts der eben geschilderten Tatsache nicht leicht zu erklären. Unmöglich wäre nicht, daß die Aminogruppe die Azinbildung erschwert.

Daß der violette Körper eine Aminoazinsulfonsäure sein könnte, ist nicht gut denkbar. Denn bei der Reduktion wird der violette Körper zerstört, ohne sich wieder regenerieren zu lassen, was nicht für ein Azin spricht.

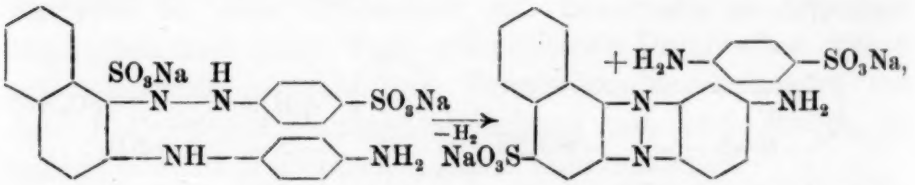
Wir versuchten, der Frage dadurch näherzutreten, indem wir das entsprechende Semidin auf anderem Wege herstellten, z. B. durch Kondensation von Orange II und p-Phenylendiamin mit Bisulfit, wobei man zu folgendem Körper kommen sollte:



Die braune Lösung ließen wir in der Kälte, um nicht durch Erhitzen eine Umlagerung des Semidins in das Azin zu bewirken, mit Alkali stehen und kochten sie hierauf mit

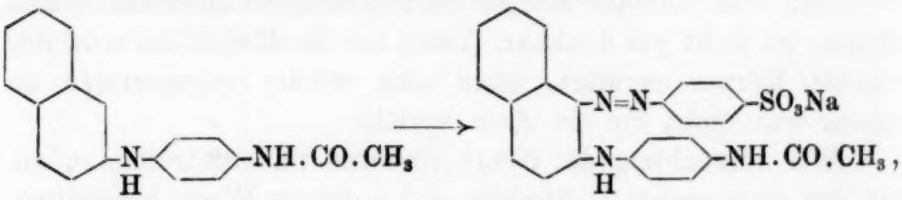
Salzsäure. Das erhaltene violette Produkt zeigte keinen Semidin- sondern eher Azincharakter; es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe. Außerdem konnte Sulfanilsäure nachgewiesen werden.

Es erscheint deshalb nicht unmöglich, daß der Vorgang, in Anbetracht der später noch beobachteten und beschriebenen Kernsulfonierung durch Bisulfit, vielleicht folgendermaßen angenommen werden darf:



so daß man es also mit einer Aminophenonaphthazinsulfonsäure zu tun hätte. Auffällig ist hier der Unterschied in der Lösungsfarbe der Azine in konzentrierter Schwefelsäure. Die eben beschriebene Sulfonsäure löst sich mit grüner Farbe, während die oben erwähnte Aminoazinbase sich mit rotbrauner Farbe in der Schwefelsäure löst.

Noch auf einem zweiten Wege suchten wir das Semidin zu erzeugen, nämlich durch Kuppeln von diazotierter Sulfanilsäure mit p-Acetaminophenylnaphthylamin:

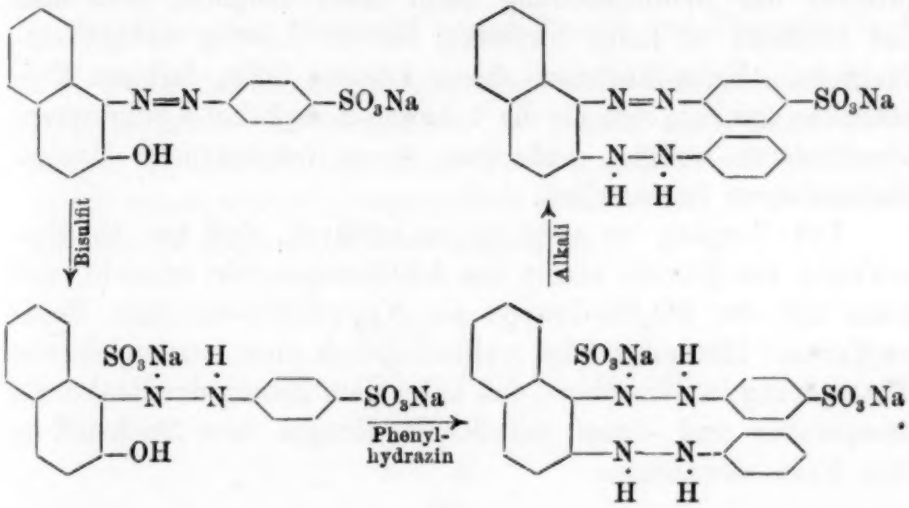


welch letzteres durch Kondensation von β-Naphthol mit p-Phenylendiamin durch Bisulfit und nachherige Acetylierung hergestellt wurde. Die Acetylierung war erforderlich, da die Kupplungsfähigkeit des Kondensationsproduktes durch die Aminogruppe beeinträchtigt wird. Der erhaltene Azofarbstoff zeigt mit dem Umlagerungsprodukt aus dem roten Hydrazinoazofarbstoff (1) im Charakter weitgehende Ähnlichkeit. Er ist gegen konzentrierte Schwefelsäure und auch gegen Kochen mit Soda und Alkali ziemlich beständig.

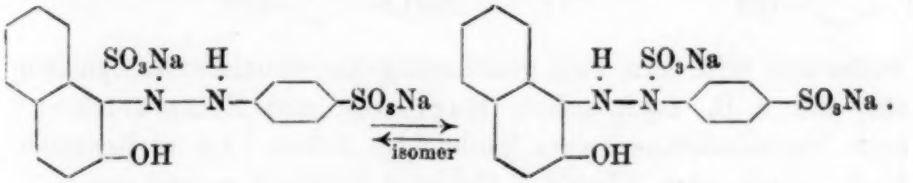
Es wird noch weiterer Untersuchungen bedürfen, um die hier vorliegenden Fragen völlig aufzuklären.

4. Verhalten des Orange II gegen Bisulfit.

Der rote Phenylhydrazinoazofarbstoff (1) wird, wie schon bemerkt, aus Orange II durch Einwirkung des Phenylhydrazinbisulfitgemisches hergestellt, und zwar läßt sich der Prozeß bis zum Rot theoretisch in etwa drei Einzelreaktionen teilen:



Als erste kommt die Anlagerung von Bisulfit an Orange II in Betracht, wobei nach den früheren Arbeiten dem Körper zweifellos nachstehende Konstitution gegeben werden kann:



(6)

Die Analysenwerte decken sich mit dieser Formel.

Spiegel[1]) und Zincke[2]), die solche Körper zuerst herstellten, nannten diese Additionsprodukte Hydrazin-N-sulfonsäuren. Hierbei ist aber unentschieden, ob die SO_3Na-Gruppe am Naphthalin-ständigen oder am Benzol-ständigen Stickstoffatom sitzt. Bei Körper (6) findet die Annahme, daß die Sulfogruppe am Naphthalin-ständigen Stickstoffatom angelagert ist,

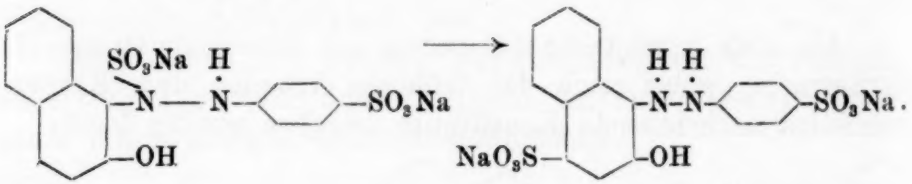
[1]) Ber. 18, 1479 (1885).

[2]) Ber. 18, 3140 (1885); 32, 3091 (1899); 33, 1312 (1900). Neuerdings hat N. Woroshtzow sehr beachtenswerte Untersuchungen auf diesem Gebiete angestellt.

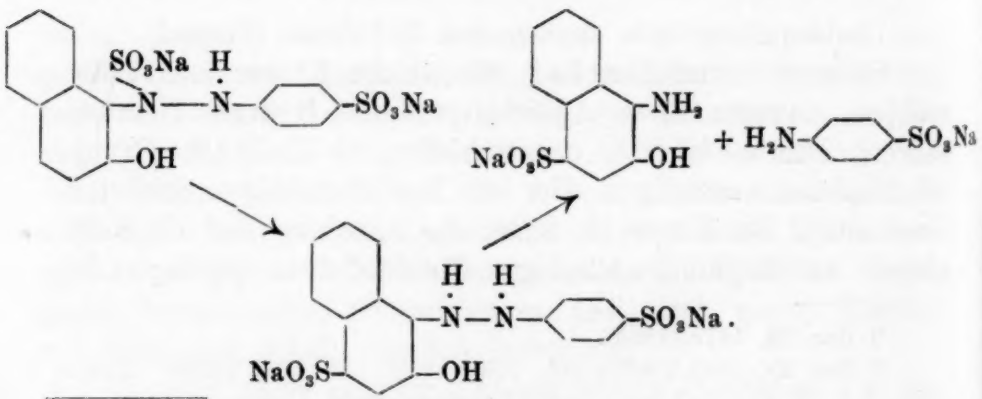
eine gewisse Bestätigung in dem Ergebnis, das bei einem Dauerversuch (durch Kochen von Orange II mit Bisulfit) erzielt wurde.

Während aus dem intensiv gelborangeroten Anlagerungsprodukt (6) das Orange II sich durch Alkali schon in der Kälte sofort wiedergewinnen läßt, ist dies mit dem Reaktionsprodukt der Bisulfitkochung nicht mehr möglich, falls man das Erhitzen so lange fortsetzt, bis die Lösung nahezu entfärbt ist. Beim Ansäuern dieser Lösung fallen farblose Kryställchen aus, die sich als die 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure identifizieren ließen. Außerdem waren beträchtliche Mengen Sulfanilsäure festzustellen.

Der Vorgang ist wohl so zu erklären, daß bei der Einwirkung von Bisulfit zuerst das Additionsprodukt entsteht, und zwar mit der SO_3Na-Gruppe am Naphthalin-ständigen Stickstoffatom. Hierauf erfolgt wahrscheinlich eine intramolekulare Umlagerung in dem Sinne, daß unter dem Zwang der Reaktionstemperatur und -dauer die SO_3Na-Gruppe vom Stickstoff in den Kern abwandert:



Außerdem tritt nun wohl gleichzeitig die reduzierende Spaltung ein, die z. B. auch schon Bucherer und Zimmermann[1]) beim Naphtholblauschwarz beobachtet haben. Im vorliegenden Falle würde also folgendes Gesamtformelbild entstehen:

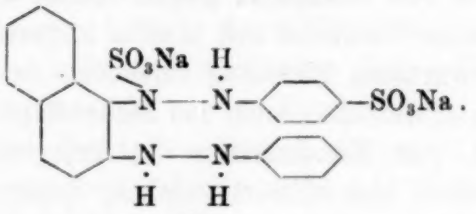


[1]) Dies. Journ. [2] **103**, 292 (1921).

Da eine Abwanderung vom Benzol-ständigen Stickstoffatom nicht anzunehmen ist, und da die geschilderte Reaktion annähernd quantitativ verläuft, so kann wohl die Annahme, daß die Sulfogruppe am Naphthalin-ständigen Stickstoffatom sitzt, als sehr wahrscheinlich gelten.

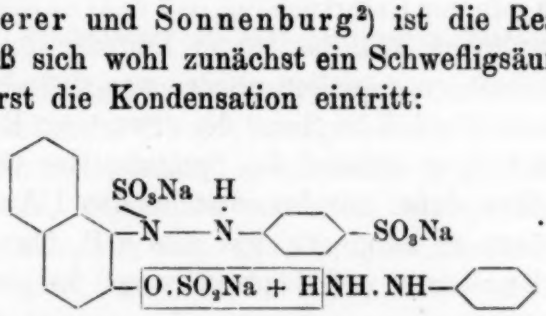
5. Verhalten von Orange II gegen Bisulfit und Phenylhydrazin.

Wenn das Bisulfitanlagerungsprodukt Gelegenheit hat, mit Phenylhydrazin zu reagieren, so erhält man einen gelben Körper (4), dem auf Grund der Analyse und der von Bucherer und Zimmermann[1]) festgestellten Konstitution ihres isomeren Farbstoffes folgende Formel zukommt:



(4)

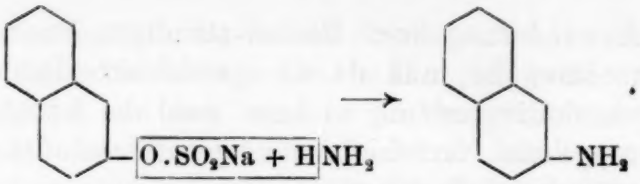
Nach Bucherer und Sonnenburg[2]) ist die Reaktion so zu erklären, daß sich wohl zunächst ein Schwefligsäureester bildet und dann erst die Kondensation eintritt:



Die Entstehung des Schwefligsäureesters aus Orange II und Bisulfit nachzuweisen (durch Sauer-alkalisch-sauer-kochen), gelang nicht. Dies ist nicht überraschend, da der Schwefligsäureester auch in einigen anderen bisher untersuchten Fällen nur in sehr geringen Mengen nachweisbar ist, wie z. B. bei der Einwirkung von Ammoniak und Ammoniumsulfit auf β-Naphthol. Auch hier ist der Ester schwer nachweisbar, obwohl die Reaktion durch die Vermittlung des β-Naphtholschwefligsäureesters nahezu quantitativ verläuft:

---

[1]) Dies. Journ. [2] **103**, 288 (1921).
[2]) Dies. Journ. [2] **81**, 10 (1910).



Der eben beschriebene gelbe Farbstoff (4) gibt mit Alkali unter geeigneten Bedingungen den bisher schon öfters erwähnten brillantroten Hydrazinoazofarbstoff (1).

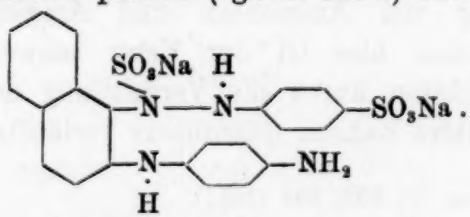
Es war nun von Interesse festzustellen, ob die Kondensation von Orange II auch mit aromatischen Aminen zu bewerkstelligen sei, die nach den bisherigen Erfahrungen mit Schwefligsäureestern langsamer reagieren als das Phenylhydrazin.

6. Verhalten von Orange II gegen Anilin und Bisulfit.

Zuerst wurden Versuche mit Anilin angestellt, die jedoch nicht in der erwarteten Richtung verliefen, denn trotz langer Reaktionszeit war dasselbe auch bei Siedetemperatur nicht mit dem Orange II zur Kondensation zu bringen. Das Anilin konnte unverändert abdestilliert werden, dagegen war in dem entfärbten Reaktionsprodukt kein Orange II mehr zu finden. Es zeigte sich, bei näherer Untersuchung, daß das Orange II im Sinne der oben angeführten Reaktion, unter Bildung von 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure, gespalten worden war, daß also das Anilin überhaupt keinen Einfluß im Sinne der erwarteten Reaktion ausübt; im Gegenteil, es scheint die Spaltung des Orange II zu begünstigen, ohne dabei mit der entstehenden 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure zu reagieren, wie dies z. B. für das Phenylhydrazin von Bucherer und Sonnenburg[1]) festgestellt wurde.

7. Kondensation von Paraphenylendiamin mit Orange II und Bisulfit.

Ganz anders wie Anilin verhielt sich Paraphenylendiamin, das sich infolge seiner wesentlich aktiveren Natur ohne große Schwierigkeiten mit Hilfe des Bisulfits mit Orange II kondensieren ließ, vielleicht primär (vgl. S. 325 f.) zu:



[1]) Dies. Journ. [2] 81, 10 (1910).

8. Einwirkung von Bisulfit auf den gelben Farbstoff (4).

Um die an dem Bisulfitanlagerungsprodukt aus Orange II beobachtete reduzierende und spaltende Wirkung des Bisulfits an anderen Körpern nachzuprüfen, ließen wir zunächst Bisulfit auf den gelben Farbstoff (4) einwirken. Es erschien möglich, daß Umlagerung oder reduzierende Spaltung eingetreten wäre, so daß also unter anderem Anilin oder Sulfanilsäure oder beide zugleich hätten nachgewiesen werden können. Im auffälligen Gegensatz zu den früheren Erfahrungen mit Orange II konnte, selbst nach dreitägigem Kochen am Rückflußkühler, nicht die geringste Spaltung festgestellt werden. Es zeigte sich zwar, daß die Krystallnadeln zuerst mit schwach orangeroter Farbe aus der Lösung krystallisierten; beim Trocknen aber wurden sie gelb und verhielten sich vollständig gleich wie das Ausgangsmaterial. Die Erscheinung, daß die Krystalle in feuchtem Zustande schwach orangerot, in trockenem Zustande gelb aussahen, dürfte wohl mit Konstitutionsänderungen nichts zu tun haben.

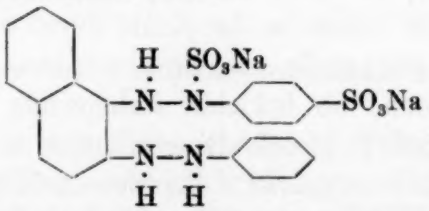
9. Verhalten von Rot (1) gegen Bisulfit.

Ebenso auffällig wie die Beständigkeit des gelben Körpers (4) gegenüber kochender Bisulfitlösung ist die Widerstandsfähigkeit dieses Phenylhydrazino-azoderivates gegen Alkali in der Kälte, während, wie schon erwähnt, die gewöhnlichen Anlagerungsprodukte, die man aus Oxy- und Aminoazofarbstoffen und Bisulfit erhält, schon in der Kälte durch verdünntes Alkali in Sulfit und Azofarbstoffe gespalten werden. Dies veranlaßte uns zu untersuchen, ob bei der Anlagerung von Bisulfit an den roten Farbstoff (1) gleichfalls ein durch kaltes Alkali nicht zerlegbares Produkt entsteht, das eventuell mit dem gelben Farbstoff (4) identisch ist. Zu diesem Behufe ließen wir Bisulfitlösung bei Wasserbadtemperatur auf Rot (1) einwirken, und es zeigte sich nach 4 Stunden an Hand von Tüpfelproben, daß neben dem ursprünglichen Rot (1) ein anderer, gelber Farbstoff entstanden war. Nach weiterem 6-stündigen Verbleiben auf dem Wasserbade erschien das Rot (1) jedoch in anderer Richtung verändert, und eine Abspaltung von Anilin und Sulfanilsäure war zu beobachten. Mit Kochsalz konnte ein gelber

Niederschlag ausgesalzen werden. Beim Versuche, diesen umzukrystallisieren, fand sich unter den gelben Nadeln eine gewisse Menge farbloser Krystalle, die durch fraktionierte Krystallisation von den gelben Nadeln getrennt werden konnten. Die farblosen Krystalle stellen anscheinend eine Sulfonsäure dar, deren Konstitution noch der Aufklärung bedarf. Die Substanz ist jedenfalls mit der 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure nicht identisch; in Wasser ist sie außerordentlich leicht löslich, aber sehr empfindlich gegen Kochsalz, so sehr, daß sie, obgleich in reinem Wasser leicht löslich, nach geringem Zusatz von Kochsalz überhaupt kaum mehr in Lösung zu bringen ist und den Charakter einer fast unlöslichen Substanz vortäuscht. Außerdem läßt sich die Substanz je nach den Bedingungen in verschiedenen Krystallformen erhalten (vgl. exper. Teil).

Die oben erwähnten gelben Krystallnadeln haben in ihren Eigenschaften außerordentlich große Ähnlichkeit mit dem gelben Farbstoff (4), doch wurden einige Eigenschaften gefunden, in denen sie sich unterscheiden. So ist z. B. das Gelb (4) ausgesprochen süß, das aus dem Rot (1) erhaltene Gelb aber salzig bitter. Die Krystallformen sind ähnlich aber nicht identisch. Die Löslichkeit ist ebenfalls etwas verschieden. Auch im Farbton ist ein kleiner Unterschied zu bemerken (siehe experimenteller Teil).

Nach diesen Beobachtungen könnte man geneigt sein, das neue Gelb für einen dem Gelb (4) isomeren Körper zu halten, etwa von folgender Konstitution:



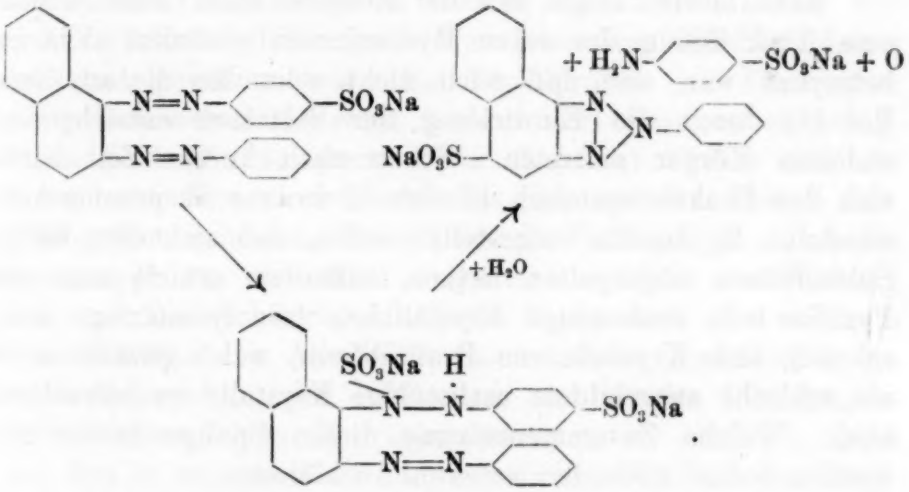
Eine Spaltung des roten Hydrazinoazofarbstoffes (1) durch Bisulfit war also nur in geringem Maße eingetreten, und es hatte hauptsächlich wohl eine Anlagerung von Bisulfit an die Azogruppe stattgefunden.

10. Verhalten von Gelbbraun (5) gegen Bisulfit.

Im Anschluß hieran wurde auch der gelbe Disazofarbstoff (5) mit Bisulfit behandelt. Schon nach einigen Stunden hatte sich,

bei Wasserbadtemperatur, ein Gemisch von farblosen Krystallen abgeschieden, die auf dem Filter gesammelt wurden, wobei im Filtrat nicht unbeträchtliche Mengen Sulfanilsäure nachgewiesen werden konnten. Das Krystallgemisch löst sich leicht in heißem Wasser und es ließen sich hieraus große, farblose, unter dem Mikroskop an Glaubersalz erinnernde Krystalle gewinnen.

Nach den bisherigen Erfahrungen über die spaltenden und umlagernden Eigenschaften des Bisulfits lag es nahe anzunehmen, daß sich dieses zunächst an eine der Azogruppen des Farbstoffes anlagert, und daß dann die umlagernde und spaltende Fähigkeit desselben in Tätigkeit tritt, was zu einer Pseudazimid-4-sulfonsäure führen würde:



Die Analyse ergab auf diesen Körper stimmende Werte. Derselbe ist demnach von gleicher Zusammensetzung wie die Phenylpseudazimidsulfonsäure (4), aber in seinen physikalischen Eigenschaften verschieden und daher mit ihr isomer Da eine Abwanderung der Sulfogruppe vom β-ständigen Stickstoffatom in den Naphthalinkern, nach den bisherigen Erfahrungen, unwahrscheinlich ist, so folgt daraus, daß die Anlagerung des Bisulfits an die α-ständige Azogruppe stattgefunden hat, und zwar gleichfalls in der Weise, daß die Sulfogruppe an das naphthalinständige Stickstoffatom tritt, von wo die Wanderung in die 4-Stellung möglich ist.

11. Verhalten von Gelb (4) gegen Salzsäure.

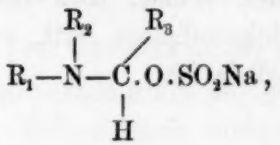
Die Bisulfitanlagerungsprodukte aus Amino- und Oxyazofarbstoffen lassen sich durch Alkali sowie durch Mineralsäuren in der Kälte wieder in die ursprünglichen Azofarbstoffe zurückverwandeln. Wie schon erwähnt, ist das Verhalten des gelben Farbstoffes (4), also des Kondensationsproduktes aus Orange II und dem Phenylhydrazinbisulfitgemisch, gegen Alkali insofern auffällig verschieden, als das Alkali nur in der Wärme fähig ist, die Überführung in den roten Hydrazinoazofarbstoff (1) zu bewerkstelligen.

Es war nun von Interesse festzustellen, wie Salzsäure auf Gelb (4) wirkt. Deshalb wurde der gelbe Farbstoff der Einwirkung dieser Säure bei Wasserbadtemperatur ausgesetzt.

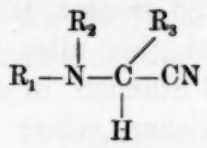
Auch hierbei zeigte sich die überraschende Tatsache, daß eine Rückbildung des roten Hydrazinoazofarbstoffes nicht zu bemerken war, und daß auch nicht sekundär die aus dem Rot (1) durch die Einwirkung der Salzsäure entstehenden violetten Körper auftreten. Schon nach kurzer Zeit hatte sich das Reaktionsgemisch in eine olivbraune Suspension verwandelt. Es konnte festgestellt werden, daß sich etwa 50 % Sulfanilsäure abgespalten hatten; außerdem erhielt man aus Pyridin teils sechseckige Kryställchen (wie Benzolringe aussehend), teils Krystalle von Brotlaibform, welch letztere wohl als schlecht ausgebildete sechseckige Krystalle zu betrachten sind. Welche Zusammensetzung diesen Spaltprodukten zukommt, bedarf noch der weiteren Aufklärung.

12. Verhalten von Gelb (4) gegen Cyanide.

Es ist bekannt, daß Sulfogruppen sich unter gewissen Bedingungen durch Cyangruppen ersetzen lassen. Ähnliches gilt für die durch Einwirkung von Aldehydbisulfiten, insbesondere von Formaldehydbisulfit, auf primäre und einzelne sekundäre Amine entstehenden sogenannten Omega-Sulfonsäuren, die, entsprechend der neueren Auffassung als Schwefligsäureester, wohl durch die folgende Formulierung wiederzugeben:



und aus denen Nitrile der Konstitution:



zu erhalten sind. Es war nun wissenswert, wie sich die durch Anlagerung von Bisulfit an Azofarbstoffe entstehenden Stickstoffsulfonsäuren (N-Sulfonsäuren) der wäßrigen Lösung von Cyaniden gegenüber verhalten, das heißt, ob auch hier die Sulfogruppe durch die Cyangruppe ersetzt wird.

Bei einem Versuch am gelben Farbstoff (4) zeigte sich zunächst, daß die Cyanidlösung in der Kälte und selbst bei Wasserbadtemperatur auf das Gelb (4) überhaupt nicht einwirkt. Erst nach längerem Kochen am Rückflußkühler war eine Veränderung dahingehend zu bemerken, daß die Lösung dunkelrot geworden war. Bei Tüpfelproben auf Fließpapier war jedoch neben dem roten Auslauf noch etwas vom ursprünglichen Gelb (4) zu sehen. Beim Erkalten bildete sich ein dicker roter Brei eines Farbstoffes, der mit dem Rot (1) vollständig identisch war. Der Ersatz der Sulfogruppe durch die Cyangruppe war also nicht eingetreten, sondern zur Wirkung kam nur die (schwach) alkalische Eigenschaft der wäßrigen Cyanidlösung. Die Alkalinität war scheinbar hinreichend, um Sulfit abzuspalten, das heißt also, um aus der Dihydrazino-N-Sulfonsäure einen Hydrazinoazokörper zu machen; dabei war dies so entstandene Rot (1), trotz des Kochens am Rückflußkühler, sehr im Gegensatz zu dem aus Gelb (4) und Alkali erzeugten, von großer Reinheit, was wohl auf das Reduktionsvermögen der wäßrigen Cyanidlösung zurückzuführen ist.

B. Experimenteller Teil.

1. Einwirkung von Bisulfit auf Orange II.

1.

Orange II löst sich bei Wasserbadtemperatur in Bisulfitlösung leicht mit gelber, etwas rotstichiger Farbe. Durch Alkali, Soda und sogar durch Ammoniak kann der Farbstoff in der Kälte zurückgebildet werden. Zur Herstellung des Bi-

sulfitanlagerungsproduktes (6) aus Orange II werden 20 g von letzterem mit 200 ccm 33-prozent. Bisulfitlösung so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles Orange II verschwunden ist, was ungefähr 2—3 Stunden in Anspruch nimmt. Beim Erkalten entsteht ein dicker, gelber Brei von Krystallnadeln. Die Krystalle werden abgenutscht und möglichst trocken gesaugt (Filtrat s. unten).

Um eine analysenreine Substanz zu bekommen, löst man das Krystallmehl in möglichst wenig Wasser (der Körper ist in Wasser außerordentlich leicht löslich), filtriert und gibt so viel Alkohol zu, daß die entstehende Flüssigkeit etwa 80 % Alkohol enthält. Es krystallisieren dann lange, gelborange Nadeln aus.

0,1997 g gaben 0,201 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{16}H_{12}N_2(SO_3)_2ONa_2$ (Mol.-G. 454):	Gefunden:
S 14,09	13,86 %.

Der Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure zuerst mit gelbstichigroter Farbe, die aber allmählich immer blaustichiger wird, bis sie der Lösungsfarbe von Orange II in Schwefelsäure gleichkommt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein schwerlöslicher, roter, wolliger Niederschlag aus.

Das oben erhaltene Filtrat wurde alkalisch gemacht, auf dem Wasserbade erwärmt und filtriert. Im Filtrat fanden sich beim Ansäuern geringe Mengen von 1-Amino-2-naphthol-4-Sulfonsäure, die erkennen lassen, daß auch unter den oben erwähnten Versuchsbedingungen bereits eine Spaltung des Farbstoffs eintritt (s. unten).

2.

Um das Verhalten von Orange II gegen Bisulfit bei längerer Einwirkung zu prüfen, wurden 10 g desselben und 100 ccm Bisulfit 12 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Mit der Zeit wird die gelbstichigrote Lösung immer mehr bis zu einem ganz schwach grünlichen Ton entfärbt. Nun wird mit Salzsäure angesäuert, worauf vollständige Entfärbung eintritt und zugleich kleine, weiße, nadelige Krystallbüschel ausfallen. In der Hitze findet die Krystallbildung schneller statt. Es wird abgenutscht und getrocknet. Ausbeute 6 g (theoretische Ausbeute 7 g). Der Körper erweist sich durch folgende Eigen-

schaften mit der in der Literatur beschriebenen 1-Amino-2-naphthol-4-Sulfonsäure als identisch:

1. Löst sich in Bisulfit in der Wärme; in Wasser gegossen blaue Fluorescenz.
2. Charakteristische Krystallform.
3. Löst sich in der Kälte in Na-Acetat.
4. In Alkali löslich. Rasche Oxydation dieser Lösung an der Luft unter Braunfärbung.
5. Die getrockneten Krystalle wurden mit dem Phenylhydrazinbisulfitgemisch behandelt; sie verhalten sich wie angegeben.[1])
6. Mit 20-prozent. Salpetersäure entsteht ein gelber Krystallbrei.

In dem oben erhaltenen Filtrat ließ sich durch Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz die abgespaltene Sulfanilsäure leicht nachweisen.

2. Einwirkung des Phenylhydrazinbisulfitgemisches auf Orange II.

100 g Orange II werden mit 750 ccm Bisulfitlösung (33%) in einem Kolben auf dem Dampfbad so lange erwärmt, bis Lösung eintritt, und dann 32 g Phenylhydrazin zugegeben. Man läßt den Kolben, unter öfterem Umschütteln (und Zugabe des wegdampfenden Wassers), so lange auf dem Dampfbade stehen, bis das Gelb (4) sich gebildet hat. Die Reaktion läßt sich durch Proben genau verfolgen. Der Prozeß ist erst beendet, wenn das durch Alkali leicht zersetzliche Bisulfitanlagerungsprodukt vollständig verschwunden ist, d. h. wenn eine Probe des Reaktionsgemisches, auf Filtrierpapier gebracht und mit konzentrierter Natronlauge betupft, die intensiv gelbe Farbe von Gelb (4) kaum merklich verändert. Gegen das Ende der Reaktion erstarrt das Ganze, namentlich beim Erkalten, zu einem gelben Krystallkuchen, bestehend aus gut ausgebildeten, teilweise zu Büscheln vereinigten gelben Krystallnadeln.

Um die Substanz analysenrein zu erhalten, müssen die Spuren von überschüssigem Phenylhydrazin usw. entfernt

[1]) Dies. Journ. [2] 81, 1 (1910).

werden. Zu diesem Zwecke löst man einen Teil des Krystallkuchens in möglichst wenig Wasser, versetzt mit Natriumacetat, gibt etwas Benzaldehyd zu und erwärmt auf dem Wasserbade. Von dem etwa entstehenden Niederschlag (Benzylidenhydrazon) wird abfiltriert. Aus dem Filtrat krystallisiert der gelbe Farbstoff (4) in schönen Nadeln.

Analyse des Atomverhältnisses von S zu N.

0,1970 g gaben 15,8 ccm N bei 21° und 764 mm.
0,2032 g „ 0,1544 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{22}H_{18}N_4(SO_3Na)_2$ (Mol.-G. 544):		Gefunden:
N	10,29	9,53 %
S	11,76	10,75 „ .
Ber. Verh. von S zu N:		
	1 : 2,00	1 : 2,02.

Der gelbe Körper ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich. Aus 80-prozent. Alkohol läßt er sich krystallisieren. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rotbrauner Farbe; beim Verdünnen entsteht auffallenderweise ein gelber Niederschlag, so daß scheinbar das Bisulfitanlagerungsprodukt des Hydrazinoazofarbstoffs, im Gegensatz zu dem des Oxyazofarbstoffs (Orange II), selbst durch konzentrierte Schwefelsäure nicht zersetzt wird. Eine Lösung des Körpers in Wasser wird, wie gesagt, in der Kälte von Alkali nicht angegriffen, in der Wärme entsteht ein roter Farbstoff (1). Ähnlich wirkt eine wäßrige Cyanidlösung. Mit Mineralsäuren tritt in der Wärme Olivbraunfärbung auf (s. u.).

3. Überführung des gelben Zwischenkörpers (4) in den roten Hydrazinoazofarbstoff (1).

$^3/_4$ von dem eben beschriebenen Krystallbrei (4), entsprechend also 75 g Orange II, werden in einen Kolben gebracht und dann wird mit Wasser auf $1^1/_2$ Liter aufgefüllt. Hierzu gibt man 300 ccm 33-prozent. Natronlauge und leitet in die Flüssigkeit einen starken Dampfstrom. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelrot und, nachdem die Lösung einige Minuten nahe dem Siedepunkt war, fällt ganz plötzlich der brillantbläulichrote Farbstoff (1) in groben krystallinischen Flocken aus. Sobald dies eintritt, und eine Tüpfelprobe im Auslauf kein Gelb (4) mehr erkennen läßt, unterbricht man die Dampf-

zufuhr und kühlt möglichst rasch auf Zimmertemperatur ab. Der dicke rote Farbbrei wird filtriert und dabei so trocken wie möglich gesaugt, nachdem man mit gesättigter kalter Kochsalzlösung die Natronlauge vollkommen ausgewaschen hat. Es empfiehlt sich nicht, das Alkali etwa mit verdünnter Essigsäure zu neutralisieren, da das Rot selbst unter diesen Umständen bei längerer Einwirkung der Essigsäure nicht ganz unverändert zu bleiben scheint.

4. Einwirkung einer wäßrigen Lösung von Cyankalium auf Gelb (4).

16 g des gelben Körpers (4) werden in 50 ccm Wasser suspendiert und dazu 15 g Cyankalium gegeben. Bei Wasserbadtemperatur ist keine Veränderung zu bemerken. Hierauf wird am Rückflußkühler gekocht. Nach 2 Stunden hat sich die Lösung rot gefärbt, aber bei einer Tüpfelprobe ist zu sehen, daß neben dem Rot noch etwas Gelb (4) vorhanden ist. Man läßt erkalten und nutscht den entstandenen, dicken, roten Farbbrei ab. Der erhaltene Farbstoff stimmt in allen Reaktionen mit dem durch Einwirkung von Alkali auf Gelb (4) hergestellten Hydrazinoazofarbstoff (1) überein. Wird die abfiltrierte Mutterlauge längere Zeit gekocht, so wandelt sie sich ganz allmählich zu Gelbbraun (5) um (vgl. u.).

5. Verhalten von Rot (1) gegen Nitrit und Säure.

Damit Nitrit und Säure möglichst intensiv und ohne Nebenreaktionen (vgl. u.) auf den roten Hydrazinoazofarbstoff (1) einwirken können, ist Grundbedingung, daß das Rot in gelöster Form oder mindestens in sehr feiner Verteilung zur Verwendung gelangt. Da der Farbstoff in Wasser nur mäßig löslich ist, stößt man auf Schwierigkeiten, wenn man größere Mengen Rot auf Pseudazimidbase (2) oder Phenylpseudazimid-sulfonsäure (3) verarbeiten will. Dabei sind noch folgende Punkte zu beachten:

1. Will man Phenylpseudazimidsulfonsäure herstellen, so muß immer ein Überschuß an Salzsäure vorhanden sein.

2. Bei der Phenylpseudazimiddarstellung ist dafür zu sorgen, daß stets ein Überschuß von Essigsäure vorhanden ist.

3. Andererseits muß bei der Erzeugung von Gelbbraun (5) peinlichst jeder Überschuß an Säure (auch an Essigsäure) vermieden werden.

Ferner darf nicht außer acht gelassen werden, daß örtlich größere Säurekonzentrationen als die unten angegebenen nicht entstehen dürfen, da sonst das Rot sich unter Umständen zu Violett (vgl. u.) umlagert.

Hiernach schien es am vorteilhaftesten, folgenden Weg zur Gewinnung der Phenylpseudazimid-sulfonsäure einzuschlagen: $^1/_{20}$ Mol. Rot (1) wird in so viel kaltes Wasser gebracht, als eben zur Lösung nötig ist. In einem 2-Liter-Kolben werden durch kräftiges Rühren mit der Turbine $^1/_{10}$ Mol. Natriumnitrit, $^1/_2$ Mol. Salzsäure und 400 g feingehacktes Eis in Bewegung gehalten und hierzu obige Farblösung mit Hilfe eines Tropftrichters so langsam zugegeben, daß keine Zusammenballungen und vor allem keine Färbungen, die auf Nebenreaktionen deuten, auftreten können. Es wird, wenn alles eingetragen ist, noch eine Stunde weitergerührt und dann, nach Zusatz von etwas Kochsalz, der, bei gut verlaufener Reaktion, schwach gelbbräunliche Brei abgenutscht. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser oder Kochsalzlösung ist die Phenylpseudazimid-sulfonsäure in analysenreinem Zustande zu gewinnen.

0,1894 g gaben 0,1257 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{16}H_{10}N_3SO_3Na$ (Mol.-G. 347):		Gefunden:
S	9,2	9,115 %.

Die Sulfonsäure, die aus Wasser in schönen, farblosen, gut ausgebildeten Nadeln krystallisiert, löst sich leicht in Wasser, wird aber durch wenig Säure schon gefällt. Hierbei zeigte sich folgendes Lösungsphänomen:

Gibt man zu einer sehr stark verdünnten Lösung der Sulfonsäure in Wasser einige Tropfen Salzsäure, so entsteht in der Kälte eine schwach milchige Trübung. Beim Erwärmen wird die Trübung schwächer und verschwindet bei ungefähr 50—60° vollständig, so daß man eine klare wasserhelle Flüssigkeit hat, die sich auffallenderweise aber bei weiterem Erwärmen wieder trübt, und beim Kochen scheint gerade so viel ausgefallen zu sein, wie in der Kälte. Umgekehrt geht beim

vorsichtigen Abkühlen wieder alles in Lösung; bei weiterem Abkühlen auf Zimmertemperatur jedoch erscheint die Trübung wieder. Der Versuch läßt sich beliebig oft wiederholen. Die Phenylpseudazimid-sulfonsäure wird von O. N. Witt[1]), der sie auf ganz andere Weise herstellte, in ihren sonstigen Eigenschaften beschrieben.

Ähnlich wie bei der eben beschriebenen Herstellung der Pseudazimidsulfonsäure verfährt man bei der Darstellung des Phenylpseudazimids, nur daß hier, wie schon erwähnt, Essigsäure statt Salzsäure gewählt und nachher das unlösliche Phenylpseudazimid auf dem Filter gesammelt und aus Benzol umkrystallisiert wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol und Waschen mit Ligroin kommt man auf den in der Literatur[2]) angegebenen scharfen Schmelzpunkt 107°.

Eine dritte Variation der Einwirkung von Nitrit und Säure auf Rot (1), die zum Gelbbraun führt, gestaltet sich in der Weise, daß man auf eine Suspension von Rot (1) in Wasser (Lösung ist in diesem Falle nicht nötig) nach Zusatz des Nitrits unter kräftigem Rühren etwas weniger als die äquivalente Essigsäure langsam zugibt. Der gelbbraune Disazofarbstoff (5), dem noch Spuren von Rot (1) anhaften, kann durch Umkrystallisieren aus 80-prozent. Alkohol in analysenreiner Form gewonnen werden. Vgl. Näheres unter Braun (5).

6. Überführung des Hydrazinoazofarbstoffes (1) in den gelbbraunen Disazofarbstoff in alkalischer Lösung mittels Luftsauerstoffs.

50 g des 40-prozent. roten Farbteiges (1) werden mit 750 ccm Wasser angerührt und in einem Kolben zum Kochen erhitzt. Sollte sich nicht aller Farbstoff lösen, so gibt man noch etwas Wasser zu. Nach Zusatz von 10 ccm 33-prozent. Natronlauge setzt man einen Rückflußkühler auf, kocht und leitet durch ein Glasrohr einen so starken Luftstrom ein, wie es die leichtschäumende Flüssigkeit zuläßt. Nach wenigen Minuten schon ist eine deutliche Trübung und Verfärbung der schön blaustichig-roten Lösung zu bemerken. An Hand von Tüpfelproben

[1]) Ber. 17, 2375 (1884).
[2]) Ber. 18, 3136 (1885); 27, 2376 (1894); 28, 2201 (1895).

ist die Reaktion leicht zu verfolgen. Mit konzentrierter Salzsäure betupft gibt das ursprüngliche Rot (1) eine satte Violettfärbung, namentlich in der Wärme (beim Überhalten des feuchten Filtrierpapiers über einen Bunsenbrenner), während das Reaktionsprodukt, je weiter die Oxydation fortgeschritten ist, mit konzentrierter Salzsäure entfärbt wird. Ist die Reaktion so weit gediehen, daß bei einer Tüpfelprobe mit konzentrierter Salzsäure diese vollständige Entfärbung eintritt, so kocht man noch eine kurze Zeit weiter und salzt dann das Natriumsalz des Farbstoffes aus der braunen Lösung aus.

Unter dem Mikroskop sind zwischen dem gelbbraunen, undeutlich krystallinen Farbstoff noch einige vereinzelte, große farblose Nadeln zu sehen, die aber wegen ihrer geringen Menge vernachlässigt werden konnten, zumal sie bei der Reinigung des Farbstoffes verschwanden. Aus 80-prozent. Alkohol läßt sich der Körper (5) in feinen, hellbraunen Nädelchen gewinnen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren so rein sind, daß sie der Analyse unterworfen werden können.

0,194 g gaben 0,1004 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{21}H_{15}N_4(SO_3Na)$ (Mol.-G. 438):	Gefunden:
S 7,27	7,11 %.

Selbstverständlich läßt sich das Gelbbraun (5) aus dem Gelb (4) in einer Operation gewinnen, indem man die Einwirkung des Alkalis auf Gelb (4) unter Luftzuführung vor sich gehen läßt.

Die Reduktion des Brauns (5) zu Rot (1) geschieht am besten durch Erwärmen einer schwach alkalischen Lösung von Braun, zu der man ein Stückchen Traubenzucker gibt. Die Reaktion ist durch Tüpfelproben genau kontrollierbar. Hydrosulfit eignet sich in diesem Falle als Reduktionsmittel weniger gut, da dieses das entstehende Rot (1) bei längerer Einwirkung zerstört, während das Rot gegen Traubenzucker auffallend beständig ist.

Eine ganz verdünnte Lösung von Braun (5) gibt, mit Salzsäure versetzt, eine milchige Trübung. Durch Zusatz von Natronlauge entsteht wieder Braun (5). Wird aber die angesäuerte Lösung gekocht, so läßt sich das Braun (5) nicht regenerieren. Die milchige Trübung, die sich in der Wärme

teilweise zu bräunlichen Öltröpfchen kondensiert hatte, wurde filtriert, das Filtrat alkalisch gemacht und von der entstandenen Trübung abfiltriert. Von der Lösung wurde ein kleiner Teil überdestilliert und im Destillat, durch Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz, Anilin als R-Salzfarbstoff nachgewiesen. Der Rückstand wurde angesäuert; hier läßt sich nun, ebenfalls durch Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz, Sulfanilsäure nachweisen.

7. Darstellung eines Hydrazino-p-azofarbstoffes aus Orange I und Überführung desselben in den entsprechenden Disazofarbstoff (Pat.-Anm. der Firma Kalle).

100 g Orange I (= Sulfanilsäure-diazo-α-Naphthol) werden in der Wärme (etwa 70—100°) in 500 g Bisulfitlösung eingetragen. Man rührt bei dieser Temperatur, bis der gesamte Farbstoff in die gelbe Bisulfitverbindung übergegangen ist. Sodann werden bei etwa 85° 31 g Phenylhydrazin zugegeben. Es tritt für kurze Zeit Lösung ein, worauf sich ein gelblicher Körper abzuscheiden beginnt. Nach 4 Stunden ist mit Benzaldehyd kein Phenylhydrazin mehr nachweisbar. Das gelbe Kondensationsprodukt wird nach dem Erkalten abgesaugt und mit verdünnter Kochsalzlösung gewaschen. Hierauf löst man es in der nötigen Menge Wasser, gibt etwa 50 g 33-prozent. Natronlauge zu und kocht. Ist das gelbe Kondensationsprodukt verschwunden, so läßt man erkalten, saugt ab und wäscht den schwer löslichen Hydrazino-p-azokörper aus.

Zwecks Oxydation zum Disazokörper werden 100 Gew. des Hydrazinoazokörpers in etwa 1500 Raumteilen siedenden Wassers gelöst und langsam in ein Gemisch von 125 Raumteilen Chlorsoda (102,4 g Chlor im Liter), 150 Raumteilen konzentrierter Kochsalzlösung und 800 Gew. Eis unter Rühren einlaufen gelassen. Die Oxydation ist augenblicklich beendet. Der ausgeschiedene Farbstoff wird mit 3-prozent. Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet. Der Farbstoff stellt ein braunes Pulver dar, das sich mit gelber Farbe in Wasser löst. Es färbt Wolle aus saurem Bade in orangefarbenen Tönen an. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit grüner Farbe.

Die im vorstehenden beschriebene (von der Firma Kalle

angegebene[1]) Oxydation des Hydrazinoazokörpers zum Disazofarbstoff läßt sich, wie Versuche ergaben, auch durch Kochen mit Alkali unter Luftzufuhr, also analog der Überführung des Rots (1) zum Gelbbraun (5) bewerkstelligen und verläuft ebenso leicht wie bei Rot (1). Auch die Reduktion des Disazofarbstoffes zum Hydrazinoazokörper mit Glucose in alkalischer Lösung geht ohne Schwierigkeit.

Man kann also, wie schon bei Gelbbraun (5) erwähnt, auch hier, unter Ersparung des Oxydationsprozesses mit Chlorsoda, aus dem gelben Kondensationsprodukt durch Kochen mit Alkali und Einleiten von Luft unmittelbar zu dem gewünschten Disazofarbstoff gelangen.

8. Einwirkung von Mineralsäuren auf den Hydrazinoazofarbstoff (1).

Reines, von Gelbbraun (5) freies Rot (1) wird in einer Reibschale mit so viel konzentrierter Salzsäure versetzt, daß beim Anreiben ein dicker Brei entsteht. Man läßt unter öfterem Umrühren 2 Tage stehen. Zu dem violetten Farbbrei gibt man etwa das 10-fache Volumen Wasser und übersättigt mit Ammoniak. Hierbei färbt sich die Flüssigkeit braunrot, und die scheinbare Lösung enthält, neben der wasserlöslichen Sulfonsäure, ein wasserunlösliches Produkt in außerordentlich feiner Verteilung. Man filtriert die ammoniakalische Lösung durch ein Faltenfilter, wäscht mit dünnem Ammoniakwasser und trocknet den Rückstand. Derselbe wird mit Benzol extrahiert und von etwaigen Verunreinigungen abfiltriert, worauf man aus dem Filtrat das Benzol abdestilliert. Die zurückbleibende Masse löst man in 90-prozent. Alkohol, aus dem das 8-Amino-pheno-naphth-azin in schönen, glänzenden, rotbraunen, plattenförmigen Krystallen zu erhalten ist. Die Substanz ist analysenrein.

0,202 g gaben 30 ccm N bei 19° und 754 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{11}N_3$ (Mol.-G. 245):		Gefunden:
N	17,14	17,22 %.

Der Körper zeigt fast die gleichen Eigenschaften, wie das in der Literatur[2]) angegebene 9-Aminophenonaphthazin.

[1]) Pat.-Anm. v. 9. 6. 1914 K. 59173 IV/22a.
[2]) Ber. 38, 1812 f. (1905).

Das 8-Aminoazin ist leicht löslich in:

Benzol	mit	braunroter Farbe,
Chloroform	„	rotbrauner „ ,
Äther	„	gelbbrauner „ ,
Eisessig	„	violetter „ ,
Alkohol	„	rotbrauner „ .

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich leicht mit scharlachroter Farbe, mit Wasser verdünnt geht die Farbe in Violett über, zuletzt bei genügender Verdünnung entsteht ein violetter Niederschlag. In konzentrierter Salzsäure löst sich der Körper teilweise mit violetter Farbe, beim Verdünnen kann unter Umständen das Chlorhydrat in violetten Nädelchen, die zu Büscheln vereinigt sind, gewonnen werden. Das Aminoazin läßt sich diazotieren und mit R-Salz zu einem trübrot aussehenden Farbstoff kuppeln. Ferner läßt sich das Aminoazin mit konzentrierter Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur sulfonieren.

Von der ammoniakalischen, vom Aminoazin abfiltrierten Lösung wird ein Teil angesäuert, darauf der fragliche Semidinkörper abfiltriert und der letztere durch wiederholtes Umfällen gereinigt und dann analysiert.

0,1984 g gaben 0,0930 g $BaSO_4$.
0,1984 g „ 16,6 ccm N bei 17° und 759 mm.

Ber. für $C_{22}H_{17}N_4(SO_3Na)$ (Mol.-G. 440):		Gefunden:
S	7,27	6,44 %
N	12,7	9,8 „ .

Näheres vgl. theoret. Teil. Ein zweiter Teil des ammoniakalischen Filtrats wird 12 Stunden mit 20-prozent. Salzsäure gekocht. Es zeigt sich, daß beträchtliche Mengen Sulfanilsäure abgespalten sind. Die Lösung ist farblos und scheidet mit Kochsalz Spuren einer Substanz aus in Form einer ganz schwachen Trübung. Auf dem Boden befindet sich ein harziger Körper, der sich leicht in Wasser mit trübrotbrauner Farbe löst und daraus mit Kochsalz sehr leicht wieder zu fällen ist. Beim Kochen mit Kochsalz scheidet sich das Ganze in Form von ölartigen Tropfen ab. Die Verbindung erinnert in ihrem Verhalten an die Phenylpseudazimidsulfonsäure. Der Körper konnte bisher jedoch noch nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden.

Ein dritter Teil des ammoniakalischen Filtrats wurde alkalisch gekocht, wobei sich anscheinend nichts verändert. Nachdem die Lösung angesäuert und von dem ausgefallenen Körper durch Filtrieren getrennt war, konnte im Filtrat durch die Diazotierungsprobe etwas Sulfanilsäure nachgewiesen werden. Die saure Lösung hat eine schwache, carminrote Färbung.

9. Kondensation von Orange II mit Paraphenylendiamin und Bisulfit.

5 g Orange II, 40 ccm Bisulfit und 1 g Paraphenylendiamin wurden zunächst auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 3 Stunden war scheinbar jedoch nichts verändert. Nach mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler war das Orange II jedoch vollständig verschwunden. Man läßt das Reaktionsprodukt, mit Natronlauge versetzt, bei Zimmertemperatur stehen. Die dadurch gebildete rotbraune Lösung wird nach 12 Stunden mit Salzsäure im Überschuß versetzt und gekocht, worauf ein violetter Niederschlag ausfällt; abgenutscht und getrocknet löst er sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe. Im Filtrat ließ sich unverändertes Paraphenylendiamin und, durch Spaltung des Farbstoffs entstandene, Sulfanilsäure nachweisen (letztere durch Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz).

Löst man die violette Farbstoffsäure in Soda, so läßt sie sich mit Hydrosulfit reduzieren; an der Luft aber oxydiert sie sich wieder zum Ausgangsmaterial, sie küpt also.

10. Darstellung von Paraaminophenyl-β-naphthylamin aus β-Naphthol, Paraphenylendiamin und Bisulfit.

10 g β-Naphthol, 7,5 g Paraphenylendiamin und 70 ccm Bisulfit werden am Rückflußkühler 12 Stunden lang gekocht. Das Reaktionsprodukt wird abgenutscht und mit Natronlauge das unveränderte β-Naphthol ausgezogen. Trotz der langen Reaktionszeit hatten sich nur 4,5 g des angewandten β-Naphthols an der Umsetzung beteiligt. Es blieb eine schwach bläulichviolette Masse zurück, die sich außerordentlich leicht in Alkohol löst und aus der alkoholischen Lösung durch Zugabe von Wasser in Form von drusenförmigen Körnern gewonnen werden kann.

11. Acetylierung des Paraaminophenyl-β-naphthylamins und Überführung in den Sulfanilsäureazofarbstoff.

Das oben erwähnte Paraaminophenyl-β-naphthylamin wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid versetzt und 1 Stunde auf 50° erwärmt, dann in Wasser gegossen und das ausgefallene Acetylprodukt abgenutscht. Der Körper wird in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit einem Brei von diazotierter Sulfanilsäure vorsichtig, unter Tüpfeln gekuppelt. Es entsteht ein carminrotvioletter Farbstoff, der etwas zur Verharzung neigt, sich jedoch leicht in Wasser löst und daraus wieder leicht ausgesalzen werden kann. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit rotvioletter Farbe.

Der Farbstoff schlägt mit Soda und Alkali nach Gelbbraun um, ist aber überraschenderweise gegen genannte Agenzien unempfindlich, selbst beim Kochen.

12. Einwirkung von Bisulfit auf den gelben Zwischenkörper (4).

30 g Gelb (4) in Teig und 100 ccm Bisulfit wurden am Rückflußkühler 18 Stunden gekocht. Das Gelb geht in Lösung, beim Kochen färbt sich die Flüssigkeit allmählich schwach orangerot. Beim Erkalten erstarrt alles zu einem orangeroten Krystallbrei. Ein Aufstrich dieses Breies auf ein Uhrglas wurde in kurzer Zeit gelb und zeigte, unter dem Mikroskop betrachtet, die typischen Krystalle des Gelb (4). Die Krystalle wurden abgenutscht und aus Wasser umkrystallisiert. Auch sie krystallisierten orangerot aus und wurden beim Trocknen gelb. Aus dem Filtrat konnte durch Aussalzen noch etwas Gelb gewonnen werden. Das aus der Bisulfitkochung erhaltene Gelb zeigte sich vollkommen identisch mit dem Ausgangsmaterial. Im Filtrat konnte weder abgespaltenes Anilin noch Sulfanilsäure gefunden werden.

13. Einwirkung von Bisulfit auf den roten Hydrazinoazofarbstoff (1).

30 g Rot (1) in Teig wurden mit 50 ccm Bisulfit und 50 ccm Wasser versetzt und auf dem Dampfbade erwärmt. Bereits nach 4 Stunden hat sich die rote Suspension anscheinend etwas verändert, denn eine Tüpfelprobe ließ die

Entstehung eines gelben Reaktionsproduktes erkennen. Das Erwärmen wurde fortgesetzt, bis Lösung eingetreten war. Durch Sauerkochen, Diazotieren (einer Probe dieser Flüssigkeit) und Kuppeln mit R-Salz zeigte sich, daß sowohl Anilin als auch Sulfanilsäure abgespalten worden war. Das Anilin wurde aus der rötlichgelben Reaktionslösung mit Wasserdampf abgetrieben. Man versetzte hierauf mit Kochsalz und nutschte den entstandenen gelben Niederschlag ab. Beim Umkrystallisieren zeigte sich, daß mindestens zwei Körper vorhanden waren, ein gelber und ein farbloser. Sie lassen sich verhältnismäßig leicht trennen, da der farblose Körper schon auf geringen Zusatz von Kochsalz ausfällt, während das Gelb noch in Lösung bleibt. Der gelbe Körper, der durch Umkrystallisieren gereinigt werden kann, ist dem Gelb (4) sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von diesem in folgendem: 1. Etwas leichter löslich als Gelb (4). 2. Mehr rötlichgelb, während Gelb (4) grünstichig ist. 3. Schmeckt bitter, Gelb (4) aber intensiv süß. 4. Gegen Aussalzen viel weniger empfindlich als Gelb (4). 5. Die Krystallform ist ähnlich, aber nicht identisch. Es muß hiernach unentschieden bleiben, ob die beiden gelben Körper identisch sind. Die oben erwähnten farblosen Krystalle lassen sich je nach den Versuchsbedingungen in verschiedenen Krystallformen erhalten: 1. kleine Nadeln, 2. schiffchenförmige Krystalle, einzeln und in Büscheln, 3. dolchförmige Krystalle, 4. körnige, nicht krystallin aussehende Gebilde, 5. große balkenförmige Stangen. Der Körper ist offenbar eine Sulfonsäure. Zur Analyse reichte die Menge der Substanz nicht aus.

14. Darstellung einer Pseudazimid-4(?)-sulfonsäure durch Einwirkung von Bisulfit auf den o-Disazofarbstoff (5).

10 g Gelbbraun (5) wurden mit 75 ccm Bisulfit und 25 ccm Wasser versetzt und auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Es tritt Lösung ein, und nach einigen Stunden scheidet sich eine Mischung von Krystallen ab. Dabei sind büschelförmige Nadeln zu beobachten, die aber bei längerer Einwirkung (bei Wasserbadtemperatur) immer weniger werden und anscheinend anderen Krystallen Platz machen. Es wurde nun abgenutscht und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Hierbei ent-

stehen zunächst kleine farblose Nadelbüschel, die sich langsam zu großen balkenförmigen Krystallen umwandeln, die, unter dem Mikroskop betrachtet, an Glaubersalz erinnern. In trockenem Zustand haben die Krystalle ein silberweißes Aussehen. Die Sulfonsäure ist leicht löslich in Wasser und zeigt in gehöriger Verdünnung mit Wasser eine starke, veilchenblaue Fluorescenz. Die aus Wasser umkrystallisierte Substanz ist analysenrein. Im Filtrat zerstört man das Bisulfit durch Sauerkochen, diazotiert und kuppelt mit R-Salz, wodurch beträchtliche Mengen Sulfanilsäure als Sulfanilsäure-diazo-R-Salzfarbstoff festzustellen sind.

0,1901 g gaben 0,1237 g $BaSO_4$.

Ber. für eine Pseudazimid-4-sulfonsäure $= C_{16}H_9N_3SO_3Na$ (Mol.-G. 346):		Gefunden:
S	9,01	8,98 %.

15. Einwirkung von Salzsäure auf Gelb (4).

7,5 g Gelb (4) wurden mit 40 ccm halbkonzentrierter Salzsäure 8 Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Es bildete sich ein olivbrauner Niederschlag, der unzweifelhaft von dem Rot (1) bzw. seinem Salzsäureumlagerungsprodukt und dem Gelbbraun (5) verschieden ist. Er wurde abgesaugt und darauf mit Ammoniakwasser behandelt, wobei ein Teil mit brauner Farbe in Lösung ging; beim Ansäuern schlug die Farbe wieder nach Olivbraun um. Es tritt also keine Entfärbung ein wie bei Gelbbraun (5). Das rotbraune Filtrat selbst wurde mit Natriumnitrit titriert. Es zeigte sich, daß 3 g Sulfanilsäure, also etwa 50% der Theorie, abgespalten worden waren. Der in Ammoniakwasser unlösliche Teil läßt sich, durch Lösen in Pyridin und Vorfällen mit Benzol, in sechseckigen Krystallen gewinnen, deren Menge aber leider zur näheren Untersuchung und Analyse nicht ausreichte.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

I. Orange II gibt:

1. Mit Bisulfit gekocht das entsprechende Bisulfitanlagerungsprodukt (6), das beim Weiterkochen mit Bisulfit (bzw. mit Anilin und Bisulfit) gespalten wird, wobei in guter Ausbeute die 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure entsteht.

2. Mit dem Phenylhydrazinbisulfitgemisch gekocht, das Gelb (4), das auch aus dem Bisulfitanlagerungsprodukt (6) durch unmittelbare Weiterbehandlung mit Phenylhydrazin gewonnen werden kann.

3. Mit Paraphenylendiamin und Bisulfit ein Zwischenprodukt, das durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Alkali und Säure einen azinartigen(?) Körper liefert.

II. 1. Der aus Orange II mittels Phenylhydrazin und Bisulfit erhaltene gelbe Zwischenkörper (4) ist gegen Kochen mit Bisulfit beständig, er läßt sich aber durch Erhitzen mit alkalischen Agenzien in einen roten Hydrazinoazokörper (1) überführen.

2. Beim Erhitzen des Gelb (4) mit Salzsäure auf dem Wasserbade tritt eine Spaltung ein, bei der außer Sulfanilsäure braune Krystalle erhalten werden, die teils in Wasser löslich, zum größeren Teil in Wasser unlöslich sind.

III. Der rote Hydrazinoazofarbstoff wird:

1. durch Nitrit und überschüssige Salzsäure in Phenyl-pseud-azimid-sulfonsäure und Benzoldiazoniumchlorid zerlegt,

2. durch Nitrit und überschüssige Essigsäure in diazotierte Sulfanilsäure und Phenyl-pseud-azimid zerlegt,

3. durch Salpetrige Säure in Anwesenheit von überschüssigem Nitrit zu einem o-Disazofarbstoff bzw. Osotetrazon oxydiert. Dieselbe Oxydation erleidet der rote Körper auch schon durch Einwirkung des Luftsauerstoffes bei alkalischer Reaktion, ferner bei Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen, Wasserstoffperoxyd und ähnlichen Oxydationsmitteln.

4. durch Salzsäure, sogar schon in der Kälte, zu einem — als Natriumsalz — braunen und — als freie Säure — violetten Farbstoff umgelagert, dessen Konstitution als Semidinkörper noch nicht sicher ermittelt ist, während in geringen Mengen ein basischer Körper entsteht, der als das 8-Amino-phenonaphth-azin anzusprechen ist.

5. durch Erhitzen mit Bisulfit in ein gelbes Bisulfitanlagerungsprodukt übergeführt, das in seinem chemischen Verhalten zwar dem Gelb (4) nahesteht, jedoch in bezug auf Löslichkeit, Krystallform und Geschmack sich von diesem unterscheidet.

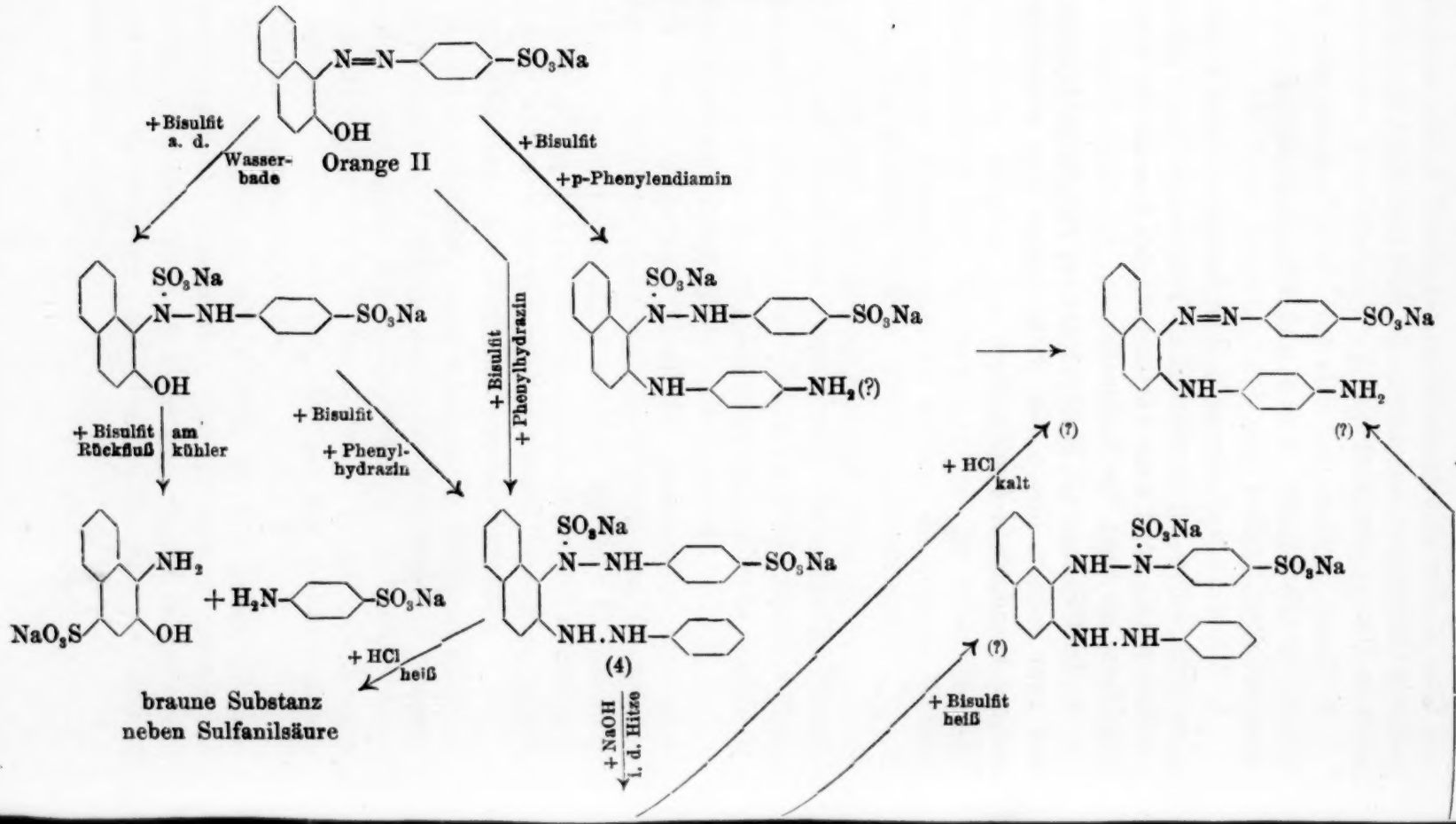
IV. 1. Der gelbbraune o-Disazofarbstoff (5), der vielleicht auch als Osotetrazon aufzufassen ist, läßt sich durch Reduktion leicht in Rot (1) überführen.

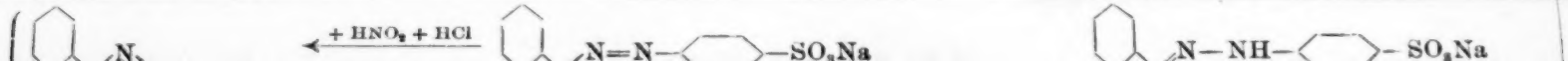
2. Durch Kochen mit Salzsäure tritt Spaltung ein, bei der in der Hauptsache Anilin und Phenylpseudazimidsulfonsäure erhalten werden.

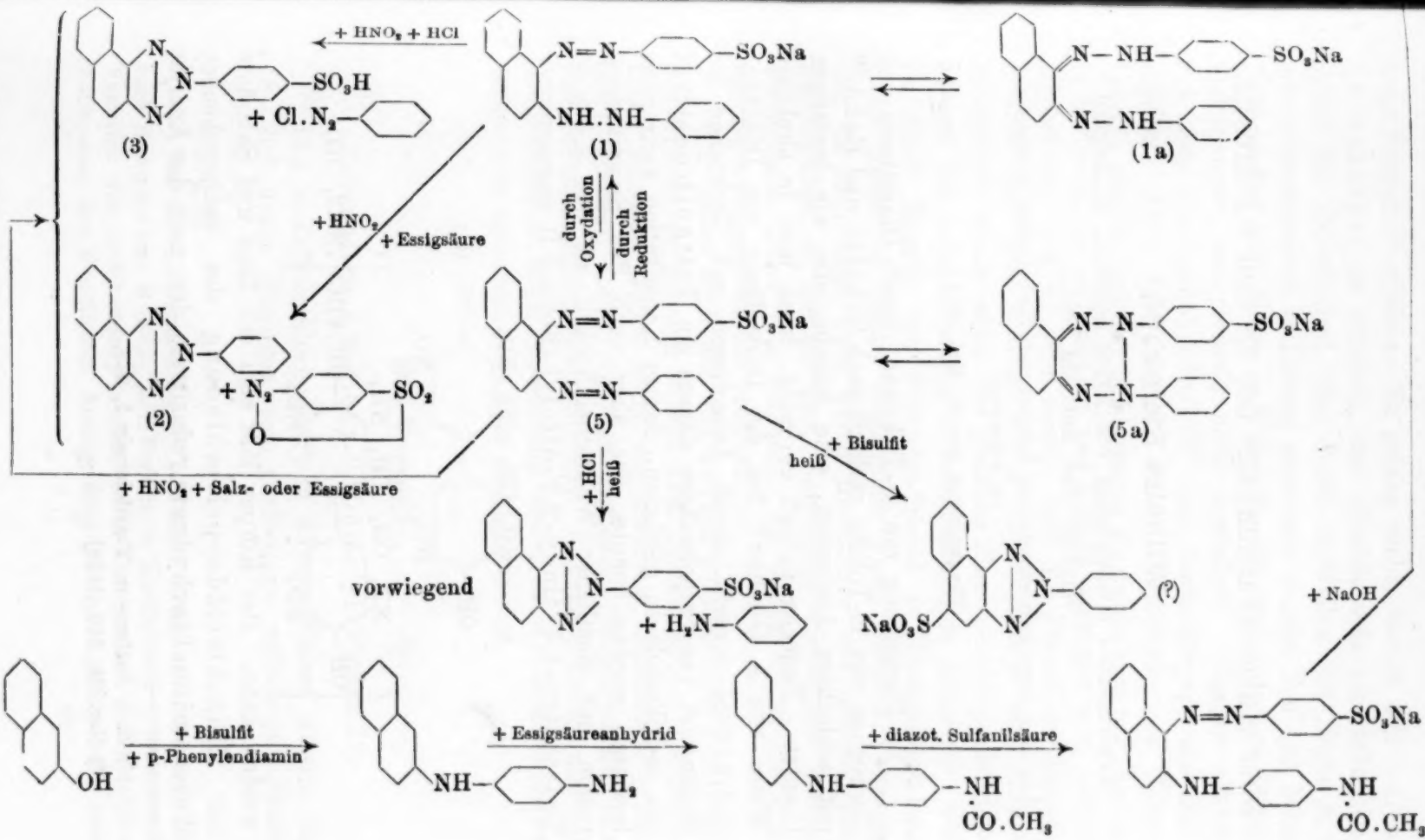
3. Mit Nitrit und überschüssiger Essigsäure oder Mineralsäure tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur die Pseudazimidbildung ein, und zwar entsteht hierbei sowohl die Pseudazimidbase als auch die Sulfonsäure.

4. Auch Kochen mit Bisulfit führt zur Pseudazimidspaltung, und zwar entseht hier neben Sulfanilsäure eine anscheinend isomere Pseudazimid-4-sulfonsäure.

Reaktionsschema.






+ HNO₂ + HCl
(3)
+ Cl.N₂
(1)
(1a)
+ HNO₂
+ Essigsäure
durch Oxydation
durch Reduktion
(2)
(5)
(5a)
+ Bisulfit
heiß
+ HNO₂ + Salz- oder Essigsäure
+ HCl
heiß
vorwiegend
+ H₂N
(?)
+ NaOH
+ Bisulfit
+ p-Phenylendiamin
+ Essigsäureanhydrid
+ diazot. Sulfanilsäure

Über einige Abkömmlinge des m- und o-Dikresols.

Von

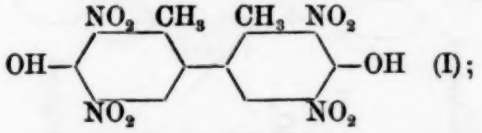
Wilhelm Steinkopf.

(Experimentell mitbearbeitet von **Erich Zemisch, Hildegard Winkler** und **Gerhard Pohl.**)

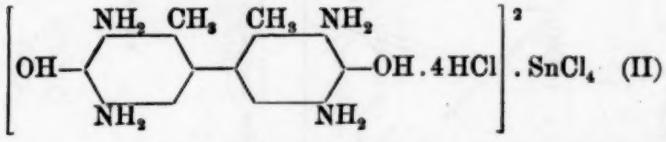
[Aus dem organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 27. Mai 1925.)

Die Darstellung von m-Dikresol durch Diazotieren und Verkochen von m-Tolidin verläuft nach Schultz und Rohde[1]) mit schlechten Ausbeuten, eine Angabe, die wir bestätigen konnten. Dagegen gelingt es leicht, wenn man in ähnlicher Weise wie A. Gerber[2]) bei der Darstellung von Dinitro-o-dikresol vorgeht, durch Diazotieren und Verkochen bei Gegenwart von Salpetersäure daraus ein Tetranitroderivat des m-Dikresols zu gewinnen, dessen Konstitution zwar nicht bewiesen werden konnte, das aber nach den Substitutionsregeln mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit als das 3,5,3′,5′-Tetranitro-4,4′-dioxy-2,2′-ditolyl (Formel I) angesprochen



(I);



(II)

werden kann. Der Körper läßt sich mit Zinn und Salzsäure zur Zinnchloriddoppelverbindung des entsprechenden Tetraaminochlorhydrats reduzieren, dem nach der Analyse

[1]) Z. f. Farben- u. Textilchemie I, 567.

[2]) Ber. 21, 750 (1888).

dann Formel II zukäme. Es gelang nicht, daraus den freien Aminokörper zu erhalten, der offenbar sehr zersetzlich ist. Selbst das Chlorhydrat, das durch Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff in Lösung gewonnen wurde, ließ sich beim Eindampfen der Lösung im Vakuum, also unter den mildesten Bedingungen, analysenrein nicht darstellen. Dagegen erwies sich das Tetraacetylderivat des Aminokörpers als darstellbar. Auch der Versuch, durch Diazotieren des Chlorhydrats und Reduzieren mit besserer Ausbeute zum m-Dikresol zu kommen, als es Schultz und Rohde gelungen war, verlief ergebnislos. Da es sich zeigte, daß die Zinnchloriddoppelverbindungen des Anilins und α-Naphthylamins sich direkt diazotieren lassen, wobei die gleichen Zinnchloriddoppelverbindungen der entsprechenden Diazoniumchloride entstehen, wie sie durch Zugabe von Zinntetrachlorid zu Diazoniumsalzen schon früher in relativ beständiger Form hergestellt waren, und da sich diese auch durch Reduzieren mit Alkohol und Kupferpulver in Benzol bzw. Naphthalin überführen ließen, wurde auch dieser Weg versucht. Es wurden dabei indessen nur Zersetzungsprodukte erhalten.

Wir haben auch das von Gerber[1]) dargestellte Dinitro-o-dikresol in gleicher Weise zum Diaminokörper reduziert. Dabei entstand jedoch nicht die erwartete Zinnchloridverbindung, sondern sofort das entsprechende Chlorhydrat, das hier verhältnismäßig beständig war. Reduktive Entfernung der Aminogruppen sowie Gewinnung des freien Diaminokörpers ließen sich indessen auch hier nicht erreichen.

Die Versuche.

Tetranitro-4,4′-dioxy-2,2′-ditolyl (Formel I?).

15 g m-Tolidinchlorhydrat[2]) in 45 ccm Wasser wurden bei 18—20° durch Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure

---

[1]) A. a. O.

[2]) Das für die Darstellung von m-Tolidin nötige m-Nitrotoluol, das nach Schultz und Rohde, Z. f. Farben- u. Textilchemie I, 567, durch Verseifen von m-Nitroacet-p-toluidin zu m-Nitrotoluidin und reduktive Entfernung der diazotierten Aminogruppe gewonnen wird, kann man

diazotiert. Nach starkem Verdünnen mit Wasser und Zugabe von 10 ccm konzentrierter Salpetersäure wurde zum Sieden erhitzt. Die dabei ausfallenden gelben Krystalle wurden aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute an Tetranitroprodukt = 97% der Theorie. Schmp. 299°.

0,0984 g gaben 0,1540 g CO_2 und 0,0256 g H_2O.
0,1319 g „ 16,8 ccm N bei 24° und 749 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_{10}N_4$:		Gefunden:
C	42,63	42,68 %
H	2,56	2,91 „
N	14,21	14,43 „ .

Der Körper ist unlöslich in Äther und Petroläther, kaum löslich in heißem Benzol, schwer löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig und leicht löslich in heißem Nitrobenzol.

Das Ammoniumphenolat entsteht beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Aufschwemmung des gepulverten Körpers in Alkohol als dunkelgelber, aus wenig Wasser krystallisierbarer Körper.

0,1073 g gaben 19,0 ccm N bei 24° und 749 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_{10}N_6$:		Gefunden:
N	19,63	20,06 % .

Das Natriumphenolat bildet sich beim Kochen mit verdünnter Sodalösung oder Natronlauge. Aus wenig Wasser rotgoldene Krystallblättchen.

Tetraamino-4,4′-dioxy-2,2′-ditolyl–Chlorhydrat–Zinnchlorid (Formel II?).

5 g des Tetranitrokörpers wurden mit wenig konzentrierter Salzsäure gut verrieben und dann mit einem Überschuß von

einfacher erhalten, wenn man die drei Reaktionen — Verseifung, Diazotierung und Reduktion — sich in einer Operation vollziehen läßt. Dazu werden zu einer unter Rückfluß siedenden Lösung von 10 g m-Nitroacet-p-toluidin in 40 g 96 prozent. Alkohol allmählich 40 g konzentrierte Schwefelsäure gefügt, dann wird ohne Rücksicht auf erfolgte Krystallabscheidung bei 10—15° mit konzentrierter Nitritlösung diazotiert und durch vorsichtiges Erwärmen zersetzt. Es wird nach Sättigung mit Kochsalz in Äther aufgenommen, etwa entstandenes Nitrokresol mit Natronlauge herausgewaschen und nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers im Vakuum fraktioniert. Bei 99—104° (16 mm) gehen 43% der Theorie m-Nitrotoluol über.

Salzsäure und Zinngranalien unter Rückfluß gekocht. Nach 2 Stunden war eine farblose Lösung entstanden, die durch Filtrieren von Verunreinigungen befreit wurde. Nach starkem Einengen wurde unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und der ausfallende, krystalline, gelblichweiße Niederschlag über Glaswolle abfiltriert. Dampft man zu stark ein, so scheidet sich auch Zinnchlorür aus, das sich nicht gut vom Zinndoppelsalz trennen läßt. Zur Reinigung wurde in wenig Wasser gelöst, filtriert, die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt und die Krystalle mit wenig Salzsäure und Äther gewaschen. Trotz Trocknens auf Ton und dann im Vakuum über Ätzkali haften dem Körper Spuren von Salzsäure an, die ihn hygroskopisch machen.

0,3414 g gaben 0,0446 g SnO_2.
0,2840 g „ 23,5 ccm N bei 14,5° und 760 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{36}O_4N_8.8HCl.SnCl_4$:		Gefunden:
Sn	10,78	10,29 %
N	10,18	9,82 „ .

Der Körper ist leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Eisessig löst in der Wärme, doch unter Zersetzung.

Tetraacetylamino-4,4′-dioxy-2,2′-ditolyl.

Eine Lösung von 2,2 g des Zinndoppelsalzes in 10 ccm Wasser wurde mit 4 ccm Acetanhydrid und 10 ccm Äther überschichtet. Unter einstündigem Turbinieren wurden 8 g Ätznatron in 15 ccm Wasser zugegeben. Die wäßrige Schicht wurde mit Salzsäure angesäuert und der ausfallende, schwachgelbe Niederschlag aus Wasser umkrystallisiert. Der Körper enthält 2 Mol Krystallwasser.

0,2064 g gaben bei 70° im Vakuum 0,0147 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{26}O_6N_4.2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	7,53	7,12 %.

Analyse der wasserfreien Substanz:
0,1663 g gaben 0,3635 g CO_2 und 0,0935 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{26}O_6N_4$:		Gefunden:
C	59,69	59,61 %
H	5,93	6,29 „ .

Der Körper ist löslich in Aceton und Alkohol, schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, unlöslich in Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

5,5'-Diamino-4,4'-dioxy-3,3'-ditolyl-chlorhydrat.

Zu einer unter Rückfluß kräftig zum Sieden erhitzten Mischung von 6 g Dinitro-o-kresol mit 20 g konzentrierter Salzsäure und 10 g Wasser wurde so lange Zinn gegeben, bis der Dinitrokörper gelöst war (etwa 3 Stunden). Nach dem Filtrieren vom ungelösten Zinn wurde, wenn sich beim Erkalten nicht von selbst feine Nädelchen ausschieden, Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Das Rohprodukt wurde entweder durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit gasförmigem Chlorwasserstoff oder durch Lösen in kaltem Alkohol und Ausfällen mit Äther gereinigt. Die Substanz war zinnfrei. Weiße Krystalle, die ziemlich zersetzlich sind, sich beim Stehen an der Luft mehr und mehr dunkel färben und daher im Wasserstoffvakuum getrocknet wurden. Zersetzung bei 230°.

0,1591 g gaben 0,3102 g CO_2 und 0,0842 g H_2O.
0,1193 g „ 8,66 ccm N bei 11° und 764 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{18}O_2N_2Cl_2$:		Gefunden:
C	53,01	53,17 %
H	5,68	5,92 „
N	8,84	8,79 „ .

Diazotierung von Anilinchlorhydrat–Zinnchlorid und α-Naphthylaminchlorhydrat–Zinnchlorid.

10 g Anilinchlorhydrat–Zinnchlorid wurden mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und unter Eiskühlung diazotiert. Es bildeten sich hellgraue Flocken, die mit Salzsäure und Alkohol gewaschen wurden. Das Benzoldiazoniumchlorid–Zinnchlorid ist ziemlich beständig, doch nicht so, daß es durch Umkrystallisieren gereinigt werden konnte. Es zeigte die üblichen Diazoniumreaktionen: Mit Alkohol entstand Phenetol, mit Wasser Phenol.

Wird α-Naphthylaminchlorhydrat–Zinnchlorid in gleicher Weise diazotiert, so erhält man das entsprechende Diazoniumchlorid–Zinnchlorid als grüngelben Niederschlag, der beim Behandeln der Reaktionsmasse mit Alkohol und Kupferpulver unter Stickstoffentwicklung in Naphthalin überging, das beim Übertreiben mit Wasserdampf in einer Ausbeute von 75 % der Theorie erhalten wurde.

Berichtigung von F. Mauthner.

(Eingegangen am 2. August 1925.)

In meiner vor kurzem erschienenen Abhandlung[1]) sind aus Versehen bei der Niederschrift auf Seite 127 die Formel und Analysendaten des Azlactons aus Hippursäure und Metadimethoxybenzaldehyd unrichtig angegeben und durch folgende zu ersetzen:

0,1348 g gaben 0,3451 g CO_2 und 0,0606 g H_2O.
0,2049 g „ 8,5 ccm N bei 21° und 736 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{15}O_4N$:		Gefunden:
C	69,9	69,81 %
H	4,8	4,98 „
N	4,5	4,60 „ .

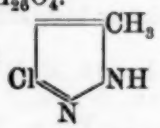
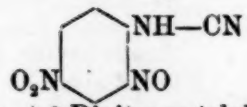
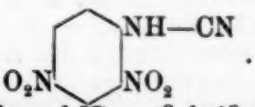
[1]) Dies. Journ. [2] **110**, 127 (1925).

Berichtigungen.

Band 109.

S. 82 Z. 17 v. o. statt $C_{22}H_{22}N_5O_2$ muß es heißen: $C_{22}H_{21}N_5O_7$.
S. 137. Im Aufsatz von K. v. Auwers u. K. Möller, Experimenteller Teil, 1. Textzeile: statt γ-Phenyl-butylalkohol muß es heißen: γ-Phenyl-propylalkohol.
S. 150 Z. 14 v. u. statt: $O_{19}H_{20}O_3$ muß heißen: $C_{19}H_{20}O_3$.
S. 225 Z. 2 v. u. „ $C_{27}H_{14}O_5N_2$ muß heißen: $C_{17}H_{14}O_5N_2$.
S. 244 Z. 10 v. u. „ $C_{33}P_{39}N_3J_{11}$ „ „ $C_{33}H_{39}N_2J_{11}$.
S. 245 Z. 9 v. u. „ $C_{31}H_{35}N_2J_4$ muß heißen: $C_{31}H_{35}N_2J_{11}$.
„ Z. 5 v. u. „ $2JH(C_6H_5)_3N$... muß heißen: $2JH(C_6H_5CH_2)_3N$...
S. 309 Z. 12 v. o. „ $C_{24}H_{20}$ muß heißen: $C_{24}H_{20}O$.
S. 310 Z. 1 v. o. „ $C_{24}H_{19}Cl$ muß heißen: $C_{24}H_{19}OCl$.
„ Z. 14 v. u. „ $C_{24}H_{19}Br$ „ „ $C_{24}H_{19}OBr$.

Band 110.

S. 21 Z. 3 v. u. statt: $C_{18}H_{14}O_4$ muß heißen: $C_{16}H_{14}O_4$.
S. 102 Z. 3 v. u. (Formeln nicht eingerechnet!) statt: Δ^1-Methyl-cyclohexenoxyd X muß es heißen: Δ^2-Methyl-cyclohexenoxyd X.
S. 108. Versuche. Statt: Methyl-Δ^1-cyclohexenoxyd XI muß es heißen: Methyl-Δ^1-cyclohexenoxyd IX.
S. 115 Z. 13 v. u. statt: Chlor-1-cyclohexanol-2 muß es heißen: Chlor-2-cyclohexanol-1.
S. 147 Z. 13 v. u. statt: $C_{22}H_{26}O_6$ muß heißen: $C_{22}H_{26}O_4$.
S. 157 letzte Zeile, statt: muß heißen:  .
S. 298 Formel I statt:  ... muß heißen:  ...
S. 301 Mitte, statt: 4,6-Dinitro-m-tolylcyanamid (Formel II) muß heißen: ... (Formel III).
S. 308 Z. 11 v. o. statt: 4,6-Dinitro-n-isoamyl-m-toluidin muß heißen: 4,6-Dinitro-n-propyl-m-toluidin.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1925.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 109 und 110.

Autorenregister.

Auwers, K. v., Berichtigung **109**, 352; Über d. Isomerieverhältnisse in der Pyrazolreihe (3.—5. Mitt.) **110**, 153.

Auwers, K. v. und W. Daniel, Über N-Alkyl- und N-Acylderivate von Methylpyrazolen **110**, 235.

Auwers, K. v. u. H. Mauss, Über Alkylderivate des 3-Phenyl-pyrazolon-(5) und des 3(5)-Phenyl-5(3)-chlor-pyrazols, sowie über Acylderivate des 3(5)-Phenyl- und 3(5)-Methyl-5(3)-chlorpyrazols **110**, 204.

Auwers, K. v. u. K. Möller, Über Bildung und spektrochemisches Verhalten hydrierter Naphthalinderivate **109**, 124. Korrektur: **110**, 359 unter **109**, 137.

Auwers, K. v. u. F. Niemeyer, Über das 3,5-Methyl-chlor-pyrazol u. seine Alkylderivate **110**, 153. Korrektur: **110**, 359 unter **110**, 157.

Behr, H. † s. P. Pfeiffer.

Benedek, Gr. s. J. Klimont.

Berlin, L. W. s. K. Brand, H. Ludwig u. —.

Bessaritsch, R. s. W. Steinkopf u. —.

Brand, K., Zur Kenntnis der Halochromie bei Triphenylmethan- u. Azoverbb. Gleichzeitig X. Mitt.: Über Thiophenole und die farbvertiefende Wirkung der Alkylmercaptogruppen (Nach gemeinsamen Verss. mit O. Stallmann, W. Groebe u. H. Stein) **109**, 1.

Brand, K. u. W. Krey, Über farbige Phenoläther der Diphensuccindenreihe **110**, 10.

Brand, K. u. O. Loehr, Über d. Oxydation von Diphensuccindandion-9,12 zu Phthalsäure und Benzil-o,o'-dicarbonsäure **109**, 353; Über Dinitro-diphensuccindandion-9,12, 359.

Brand, K., H. Ludwig u. L. W. Berlin, Farbige Kohlenwasserstoffe d. Diphensuccindenreihe. Über d. unregelmäßigen Verlauf d. Grignardschen Reaktion **110**, 26.

Brand, K. u. W. Mühl, Über 9,12-Diaryl-diphensuccindene-10 u. 9,12-Diaryl-diphensuccindane **110**, 1.

Bucherer, H. Th. u. F. Stickel, Über d. Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- u. Hydroxylverbindungen. 11. Mitt.: Über d. Einw. d. Phenylhydrazin-Bisulfitgemisches auf Azofarbstoffe **110**, 309.

Buchheim, K. s. W. Steinkopf.

Danehl, J. s. J. Tröger u. —.

Daniel, W. s. K. v. Auwers u. —.

Diepolder, E. s. O. Fischer, — u. E. Wölfel.

Dilthey, W., Beiträge zur Kenntnis der Triphenylmethanfarbstoffe **109**, 273.
Dunker, E. s. J. Tröger.

Fischl, V. s. H. John u. —.
Fischer, O., E. Diepolder und E. Wölfel, Zur Kenntnis substituierter γ-Aminochinoline **109**, 59.
Fischer, O., A. Müller u. A. Vilsmeier, II. Über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Methyl-(Äthyl-)acetanilid. Synthesen von γ-Chlorisochinocyaninen **109**, 69.
Fitz, W. s. P. Pfeiffer.
Fuchs, R. s. G. Heller u. —.

Giua, M. u. R. Petronio, Über die Konstitution des Benzols u. die Substitutionsprozesse in dem Benzolkerne **110**, 289.
Gottfried, C. s. E. Müller.
Groebe, W. s. K. Brand.

Häussler, E. s. W. Dilthey **109**, 304.
Hausdörfer, E. s. W. Dilthey **109**, 304.
Heller, G. u. R. Fuchs, Neue Isomerien in der Isatinreihe **110**, 283.
Hensel, A. s. H. Stobbe, — u. W. Simon.
Hoffmann, Wi. s. A. Kötz u. —.

John, H. u. V. Fischl, Apparatives aus dem Laboratorium **110**, 279.

Kalckbrenner, E. s. P. Pfeiffer.
Kalle, K. s. H. Schmalfuß u. —.
Klimont, J., Zur Konfiguration der höheren aliphatischen ungesättigten Säuren und deren Salze **109**, 265.
König, W. u. W. Meier, Über Thio- und Oxocyanine **109**, 324.
Kötz, A. u. Wi. Hoffmann, Zur Kenntnis hydroaromatischer 1,2-Oxyde und 1,2-Oxyd-3-Ketone **110**, 101.
Krey, W. s. K. Brand u. —.

Loehr, O. s. K. Brand u. —.
Ludwig, H. s. K. Brand, — u. L. W. Berlin.

Mauss, H. s. K. v. Auwers u. —.
Mauthner, F., Die Synthese des Androsins **110**, 123; Die Synthese der Metadioxyzimtsäure 125 (Berichtigung hierzu 359).
Meier, W. s. W. König u. —.
Miller, M. s. E. Wedekind, — u. Cl. Weinand.
Möller, K. s. K. v. Auwers u. —.
Moltini, C. B. v. s. J. Klimont.
Müller, A. s. O. Fischer, — u. A. Vilsmeier.
Müller, E. u. C. Gottfried, Zersetzung d. Diazoessigsäureäthylesters mittels Kupferacetylen **110**, 40.
Mühl, W. s. K. Brand u. —.

Niemeyer, F. s. K. v. Auwers u. —.

Ohse, W. s. W. Steinkopf.

Petronio, R. s. M. Giua u. —.
Pfeiffer, P., Verss. zur Darst. metakondensierter Ringsysteme in d. aromat. Reihe (Experimentell bearbeitet von E. Prahl, W. Fitz u. W. Stoll) **109**, 41; Bemerkung zu der Arbeit „Über die Säurenatur der Ketoxime" **109**, 376; Untersuchungen auf dem Grenzgebiet zwischen Isomerie u. Polymorphie. IV **109**, 191.
Philippson, O. s. J. Tröger u. —.
Pohl, G. s. W. Steinkopf.
Prahl, E. s. P. Pfeiffer.

Rech, O. s. W. Dilthey **109**, 304.
Rheinboldt, H. u. H. Roleff, Über die reduzierende Wirkung der Organomagnesiumhalogenide **109**, 175.
Roleff, H. s. H. Rheinboldt u. —.

Schmalfuß, H. u. K. Kalle, Ein Apparat zum Einengen besonders empfindlicher Lösungen **109**, 153.
Schmalfuß, H. u. H. Werner, Schüttelbirne zum Eindampfen stoßender Flüssigkeiten bei vermindertem Druck **109**, 345; Ein einfacher Apparat zum Extra-

hieren von Flüssigkeiten mit einem spezifisch schwereren Lösungsmittel **110**, 37.
Schmalfuß, H. u. M. Wetzel, Über Grignardierungen bei Gegenwart von Wasser **109**, 158.
Simon, W. s. H. Stobbe, A. Hensel u. —.
Slotta, K. H., Über die Oxydation der Harnsäureglykole **110**, 264.
Soden, H. v., Über ätherische Öle, welche durch Extraktion frischer Blüten mit flüchtigen Lösungsmitteln gewonnen werden (ätherische Blütenextraktöle) II **110**, 273.
Stallmann, O. s. K. Brand.
Stein, H. s. K. Brand.
Steinkopf, W., Apparatives aus d. Laboratorium: Darst. von Bromcyan (W. Ohse); Vakuumdest. leicht erstarrender Substanzen (K. Buchheim); Extraktion im Soxhlet bei höherer Temp. (K. Buchheim) **109**, 347; Über einige Abkömmlinge des m- und o-Dikresols **110**, 354 (Experimente E. Zemisch, H. Winkler und G. Pohl).
Steinkopf, W. und R. Bessaritsch, Über Molekülverbb. von Jodoform mit quartären Salzen, 2. Mitt. **109**, 230.
Stickel, F. s. H. Th. Bucherer u. —.
Stobbe, H., A. Hensel u. W. Simon, Die Photodimeren der Cinnamalmalon- u. der Cinnamalessigsäure, des Cinnamal-acetylacetons u. des Cinnamal-acetons **110**, 129.
Stoll, W. s. P. Pfeiffer.
Thomas, H. s. J. Tröger u. —.
Tröger, J. u. J. Danehl, Über Kondensationsprodukte des m- und o-Nitrobenzaldehyds mit o-Methoxychinaldin **110**, 86.
Tröger, J. u. E. Dunker, Über die Kondensation von Oxy- u. Methoxychinaldinen sowie α-Oxylepidin mit aromatischen Aldehyden **109**, 88; Berichtigung **110**, 64.
Tröger, J. u. O. Philippson, Beitrag zur Kenntnis des 2,4,5-Triphenyloxazols oder Benzilams **110**, 65.
Tröger, J. u. H. Thomas, α,β-Diphenyl-μ(m)-nitrophenylglyoxalin; α,β(p)-Dinitrophenyl-μ(p)-nitrophenylglyoxalin und einige ihrer Derivate **110**, 42.
Vilsmeier, A. s. O. Fischer, A. Müller u. —.
Wedekind, E., M. Miller u. Cl. Weinand, Über die Einw. von Triäthylamin auf d. Chloride d. Adipinsäure u. β-Methyl-adipinsäure **109**, 161.
Weinand, Cl. s. E. Wedekind, M. Miller u. —.
Werner, H. s. H. Schmalfuß u. —.
Wetzel, M. s. H. Schmalfuß u. —.
Winkler, H. s. W. Steinkopf.
Wölfel, E. s. O. Fischer, E. Diepolder u. —.
Zemisch, E. s. W. Steinkopf.

Sachregister.

N-Acetyl-methyl-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 233.
1-Acetyl-3-methylpyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 257.
1-Acetyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 230.
1-Acetyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 230.
Adipinsäurechloride, Einw. v. Triäthylamin auf ~ (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) **109**, 161.

Adipinsäurediäthylester (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) **109**, 173.

Äthenyldiphenyldimethylamidiniumchlorid (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) **109**, 81.

o-[o-Äthoxybenzoyl]-benzoesäure (K. Brand u. W. Krey) **110**, 21.

o-[p-Äthoxybenzoyl]-benzoesäure (K. Brand u. W. Krey) **110**, 21.

β-Äthoxy-croton-aldehyd-diäthylacetal (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 262.

Äthylacetanilid, Einw. v. Phosphoroxychlorid auf ~ (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) **109**, 69, 84.

Äthylallyldiisobutylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 251.

2-Äthylamino-3,5-dinitro-p-toluylsäure (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 307.

N-Äthyl-γ-chlorchinolin (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) **109**, 86.

1-Äthyl-2,3-dimethyl-5-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 192.

1 Äthyl-2,5-dimethyl-3-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 192.

1-Äthyl-3,5-dimethyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 248.

Äthyldi-n-propylbenzylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 252.

Äthyldi-n-propylsulfoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 249.

9-Äthylharnsäureglykol, Oxydation (K. H. Slotta) **110**, 271.

Äthylmagnesiumbromid, Einw. auf Benzaldehyd (H. Rheinboldt u. H. Roleff) **109**, 181, 182; Einw. auf Benzaldehyd und Benzoylchlorid 190.

Äthylmagnesiumhalogenid, Einw. auf Benzaldehyd (H. Rheinboldt u. H. Roleff) **109**, 181; Einw. d. Additionsprodukts auf Benzoylchlorid 190.

o-Äthylmercaptotriphenylcarboniumchloride-sulfate (K. Brand) **109**, 35.

o-Äthylmercaptotriphenylcarboniumsalze, Halochromie (K. Brand) **109**, 12.

Äthyl-methyl-chlor-pyrazole (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 162; Anlagerung von Jodmethyl 192.

1-Äthyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 190.

1-Äthyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 191.

1-Äthyl-3-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 254.

1-Äthyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 226, 227.

1-Äthyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 227.

1(2)-Äthyl-2(1)-propyl-3,5-dimethyl-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 250.

Aldehyde, Über die Kondensation von ~ mit Benzylcyanid unter dem Einfluß von Piperidin (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 374.

Alkylmercaptogruppen, farbvertiefende Wirkung der ~ (K. Brand) **109**, 1.

Allyldi-n-propylsulfoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 250.

1-Allyl-2,3-dimethyl-pyrazoliumjodid (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 251.

1-Allyl-3-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 250.

Amidobenzilam (J. Tröger u. O. Philippson) **110**, 77.

m-Amidolophin (J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 50.

m-Aminobenzal-anisalaceton (P. Pfeiffer) **109**, 52; Perchlorat 52.

m-Aminobenzal-p-methoxyacetophenon (P. Pfeiffer) **109**, 50.

γ-Aminochinoline, substituierte (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) **109**, 59.

m-Aminocinnamyliden-acetophenon (P. Pfeiffer) **109**, 53.

m-Aminocinnamyliden-anisalaceton (P. Pfeiffer) **109**, 54.

Aminoketone (P. Pfeiffer) **109**, 50.

8-Amino-pheno-napht-azin (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) **110**, 344.

p-Aminophenyl-β-naphthylamin (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) **110**, 346.
Androsin = d-Glucoacetovanillon, Synthese (F. Mauthner) **110**, 123.
γ-Anilidochinaldinjodmethylat (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) **109**, 80.
Anilinchlorhydrat-Zinnchlorid, Diazotierung (W. Steinkopf) **110**, 358.
Anisalchinaldin (P. Pfeiffer) **109**, 57.
α-Anisylchinolin (P. Pfeiffer) **109**, 56.
Antipyrinjodmethylatdijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 262.
Apparat zum Einengen besonders empfindl. Lösungen (H. Schmalfuß u. K. Kalle) **109**, 153.
Apparat zum Extrahieren v. Flüssigkeiten mit einem spezifisch schwereren Lösungsmittel (H. Schmalfuß u. H. Werner) **110**, 37.
Azoanisole, Halochromie (K. Brand) **109**, 5.
Azofarbstoffe, Einw. des Phenylhydrazin-Bisulfitgemisches auf ~ (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) **110**, 309.
Azophenylmethylsulfide, Halochromie (K. Brand) **109**, 5.
Azoverbb., halochrome Salze d. ~ (K. Brand) **109**, 31.
Azoverbb., Halochromie bei ~ (K. Brand) **109**, 1.
Azoxyanisole, Halochromie (K. Brand) **109**, 4.
Azoxybenzilam (J. Tröger u. O. Philippson) **110**, 76.
Azoxyphenylmethylsulfid, Halochromie (K. Brand) **109**, 4.

Benzalacetonoxyd, Einw. von Natriummalonester (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 122.
Benzaläthylamin, Darst. (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 305; ~ u. β-Trinitrotoluol 306; ~ u. γ-Trinitrotoluol 306; ~ u. Trinitro-p-xylol 306; ~ u. 2,3,5-Trinitro-p-toluylsäure 307.
Benzalalkylamine, Einw. auf aromat. Polynitroderivate (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 305.
Benzaldehyd, Einw. von Äthyl-, Cyclohexyl-, Isobutylmagnesiumhalogenid auf ~ (H. Rheinboldt u. H. Roleff) **109**, 181.
Benzalisoamylamin, Darst. (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 308; ~ u. γ-Trinitrotoluol 308.
Benzal-n-propylamin, Darst. (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 307; ~ u. Trinitrotoluol β u. γ 307.
Benzilam, Zur Kenntnis d. ~ (J. Tröger u. O. Philippson) **110**, 65.
Benzilamazo-β-naphthol (J. Tröger u. O. Philippson) **110**, 84.
Benzil-o,o'-dicarbonsäure (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 357.
Benzilimid (J. Tröger u. O. Philippson) **110**, 65ff.
Benzol, Konstitution (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 289.
Benzolkern, Substitutionsprozesse im ~ (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 289.
Benzophenon, Einw. v. Cyclohexylmagnesiumchlorid (H. Rheinboldt u. H. Roleff) **109**, 187; Einw. von Isobutylmagnesiumbromid 188.
p-Benzoylaminobenzaldehyd (P. Pfeiffer) **109**, 221.
o-Benzoyl-benzoesäure (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 353.
N-Benzoyl-isatin (G. Heller u. R. Fuchs) **110**, 286.
1-Benzoyl-3-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 257.
N-Benzoyl-3(5)-phenyl-5(3)-chlorpyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 230.
1-Benzyl-2-allyl-3-methyl-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 252.
Benzylcyanid, Kond. v. Aldehyden mit ~ unter Einfluß v. Piperidin (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 374.
Benzyliden-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 117.
Benzyliden-γ-methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 112.
Benzyliden-o-methoxychinaldinalkin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 117.
Benzyliden-β-oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 103.
Benzyliden-γ-oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 107.

Benzyliden-α-oxylepidin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 94.
Benzyl-methyl-chlor-pyrazole (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 162.
Benzyl-methyl-pyrazole, isomere, Anlagerung von Jodmethyl (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 197.
Benzyl-methyl-pyrazolone, isomere, Einw. von Phosphoroxychlorid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 201.
1-Benzyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 196; 4-Bromderivat 197.
1-Benzyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 197; 4-Bromderivat 197.
1-Benzyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 200.
1-Benzyl-5-methyl-pyrazolon-(3) (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 200.
o-Benzyloxybenzyliden-γ-benzyloxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 109.
1-Benzyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 228.
1-Benzyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 228.
Benzyltriphenylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 256.
Berichtigung (J. Tröger u. E. Dunker) **110**, 64; (F. Mauthner) 359.
(4-Biphenyl)-chrysofluoren (W. Dilthey) **109**, 319.
Biscinnamalmalonsäure (H. Stobbe, A. Hensel u. W. Simon) **110**, 144.
Blütenextraktöle, ätherische (H. v. Soden) **110**, 273.
4-Brombenzophenon (W. Dilthey) **109**, 318.
α-Brom-crotonaldehyd, Benzoylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 258.
Bromcyan, Darst. (W. Ohse) **109**, 347.

Calcium, ölsaures (J. Klimont) **109**, 271; linolensaures ~ 271; erucasaures ~ 271; palmitinsaures, stearinsaures ~, laurinsaures ~ 272.
1-Carbonamido-3,5-dimethyl-4-[β-phenyl-äthyl]-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 152.
Chinolinderivate (P. Pfeifer) **109**, 56.
Chinolinjodäthylat, Einw. v. Chloranil auf ~ (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 264.
Chinon (W. Dilthey) **109**, 273.
γ-Chlorchinaldin (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) **109**, 60; ~ u. Monomethylanilin 64; ~-jodmethylat und Monomethylanilin 65; ~ und as-Dimethylphenylendiamin 66.
γ-Chlorisochinocyanine, Synthesen (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) **109**, 69.
γ-Chlormethylpseudocarbostyril (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) **109**, 77.
Chlorpyrazole, methylierte (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 161.
Cinnamal-aceton, Photodimere (H. Stobbe, A. Hensel u. W. Simon) **110**, 129.
Cinnamal-acetylaceton, Photodimere (H. Stobbe, A. Hensel u. W. Simon) **110**, 129.
Cinnamalessigsäure, Photodimere (H. Stobbe, A. Hensel u. W. Simon) **110**, 129.
Cinnamalmalonsäure, Photodimere (H. Stobbe, A. Hensel u. W. Simon) **110**, 129.
Crotonaldehyd, Benzoylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 258.
Cyanamid, Einw. auf aromat. Nitroderivate (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 297.
2,2'-Cyanine, Beziehungen zwischen Farbe u. Konstitution d. ~ (W. König u. W. Meier) **109**, 330.
Cyclodekan-bis-cyclobutandion (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) **109**, 165.
Cyclohexanol-1-acetessigsäure-2 (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 119.
Cyclohexenol-1-malonsäure-2 (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 116.
Cyclohexanol-1-malonester-2, Lakton (K. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 116.

Cyclohexenoxyd → Oxäthyl-2-cyclohexanol-1 (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 113.
Cyclohexylmagnesiumhalogenide, Einw. auf Benzaldehyd (H. Rheinboldt u. H. Roleff) **109**, 181; Einw. auf Benzophenon u. Cyclohexylphenylketon 187.
Cyclohexylphenylcarbinol (H. Rheinboldt u. H. Roleff) **109**, 188.
Cyclohexylphenylketon, Einw. von Cyclohexylmagnesiumchlorid (H. Rheinboldt u. H. Roleff) **109**, 188.

Dehydracetessigsäure (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 119.
o,o'-Di-[o-äthoxybenzoyl]-benzil (K. Brand u. W. Krey) **110**, 18.
o,o'-Di-[p-äthoxybenzoyl]-benzil (K. Brand u. W. Krey) **110**, 19; Spaltung d. beiden ~ in die o-[Äthoxybenzoyl]-benzoesäuren **110**, 20.
2,3-Di-[o-(p-äthoxybenzoyl)-phenyl]-chinoxalin (K. Brand u. W. Krey) **110**, 20.
7,9-Diäthylharnsäureglykol, Oxydation (K. H. Slotta **110**, 271.
Diallyldipropylammoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 241.
Diamino-diphensuccindandion (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 374.
9,12-Di-[o-anisyl]-diphensuccindan (K. Brand u. W. Krey) **110**, 24.
9,12-Di-[p-anisyl]-diphensuccindan (K. Brand u. W. Krey) **110**, 24.
9,12-Di-[o-anisyl]-diphensuccinden-10 (K. Brand u. W. Krey) **110**, 24.
Diaryl-diphensuccindadiene-9,11 (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 353.
9,12-Diaryl-diphensuccindane (K. Brand u. W. Mühl) **110**, 1.
9,12-Diaryl-diphensuccindene-10 (K. Brand u. W. Mühl) **110**, 1.
Diazoessigsäureäthylester, Zersetzung mittels Kupferacetylens (E. Müller u. C. Gottfried) **110**, 40.
o-Disazofarbstoff oder Osotetrazon (H. Th. Bucherer u. F. Stickel, **110**, 318.
Dibenzalcyclohexanon (H. Rheinboldt u. H. Roleff) **109**, 185.
o,o'-Dibenzoyl-benzil (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 353.
Diäthylallylphenylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 244.
Diäthyldiphenylarsoniumbromid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 257.
1,2-Diäthyl-3-methyl-5-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 194.
5,5'-Diamino-4,4'-dioxy-3,3'-ditolylamin (W. Steinkopf) **110**, 358.
Dicyclohexylphenylcarbinol (H. Rheinboldt u. H. Roleff) **109**, 188.
3,4-Dihydro-1-methyl-2-naphthalin-2-carbonsäure (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 146.
3,4-Dihydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 137, 141.
Dihydro-naphthoesäuren (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 143.
Δ^1-Dihydro-α-naphthoesäure (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 143.
Δ^1-Dihydro-β-naphthoesäure (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 145.
Δ^2-Dihydro-α-naphthoesäure (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 143.
Δ^2-Dihydro-β-naphthoesäure (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 144.
Δ^3-Dihydro-β-naphthoesäure (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 144.
Diisoamylamin (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 248.
Diisobutylamin (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 248.
3,5-Dimethoxyphenylessigsäure (F. Mauthner) **110**, 127; Azlacton 127.
3,5-Dimethoxyzimtsäure (F. Mauthner) **110**, 127.
1,3-Dimethyl-2-äthyl-5-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 193.
1,5-Dimethyl-2-äthyl-3-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 193.
Dimethylamidobenzilam, Jodmethylat (?) (J. Tröger u. O. Philippson) **110**, 81.
p-Dimethylamino-triphenylcarboniumsalze, Halochromie (K. Brand) **109**, 14.
N-α-Dimethyl-benzothiazoliumsalze, Methylenbase (W. König u. W. Meier) **109**, 339.

N-α-Dimethyl-benzoxazoliumsalze (W. König u. W. Meier) **109**, 340.
1,3-Dimethyl-2-benzyl-5-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 199.
1,5-Dimethyl-2-benzyl-3-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 199.
Dimethylbenzylphenylammoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 244.
Dimethylbenzylphenylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 253.
Dimethyl-chlor-pyrazole (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 155; Anlagerung von Halogenalkylen an die isomeren ~ 184 ff.
1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 180, 181, 182.
1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 180, 183.
7,9-Dimethylharnsäureglykol, Oxydation (K. H. Slotta) **110**, 271.
Dimethylbenzylphenylammoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 244.
Dimethylbenzylphenylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 253.
1,5-Di-methylphenyl-amino-pentamethinium-bromid (W. König u. W. Meier) **109**, 331.
1,2-Dimethyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 224.
2,5-Dimethylphenyl-chrysofluoren (W. Dilthey) **109**, 315.
1,2-Dimethyl-3-phenyl-5-jod-pyrazolium-jodid (A. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 225.
Di-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) **109**, 317.
1,2-Dimethyl-3-phenyl-pyrazolon-(5), „Isoantipyrin" (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 221.
1,3-Dimethyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 252.
3,5-Dimethyl-pyrazol, Derivate (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 248.
3,5-Dimethyl-pyrazol-1-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 255.
1,3-Dimethyl-pyrazolon-(5) (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 181, 188.
1,5-Dimethyl-pyrazolon-(3) (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 188.
1,1'-Dimethyl-strepto-monovinylen-2,2'-oxocyaninjodid (W. König u. W. Meier) **109**, 342.
1,1'-Dimethyl-strepto-monovinylen-2,2'-thiocyaninbromid (W. König u. W. Meier) **109**, 341.
3,5-Dinitro-2-äthylamino-1,4-dimethylbenzol (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 307.
2,4-Dinitro-m-äthyltoluidin (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 306.
4,6-Dinitro-m-äthyltoluidin (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 306.
2,4-Dinitro-2',4'-dimethoxystilben (P. Pfeiffer) **109**, 216.
Dinitro-diphensuccindandion-9,12 (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 359.
2,6-Dinitro-diphensuccindandion-9,12 (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 371.
2,4-Dinitro-m-isoamyltoluidin (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 300.
4,6-Dinitro-m-isoamyltoluidin (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 308.
2,4-Dinitrophenylcyanamid (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 300.
Dinitrophenylharnstoff (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 301.
2,4-Dinitrophenylnitroharnstoff (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 300.
α,β-Di-p-nitrophenyl-μ(p)-nitrophenylglyoxalin (p-Trinitrolophin) (J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 48.
2,4-Dinitro-n-propyl-m-toluidin (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 308.
4,6-Dinitro-n-propyl-m-toluidin (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 308.
4,6-Dinitro-m-tolylcyanamid (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 301.
2,4-Dinitro-m-tolylharnstoff (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 303.
4,6-Dinitro-m-tolylharnstoff (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 302.
4,6-Dinitro-m-tolylnitroharnstoff (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 302.
3,4-Dioxybenzyliden-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 121.

9,10-Dioxy-9,10-di-[o-tolyl]-dihydro-anthracen-9,10 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) **110**, 35.
9,10-Dioxy-9,10-di-[2,4-xylyl]-dihydro-anthracen-9,10 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) **110**, 35.
9,10-Dioxy-9,10-di-[2,5-xylyl]-dihydro-anthracen-9,10 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) **110**, 36.
3,5-Dioxyzimtsäure (F. Mauthner) **110**, 126.
9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccindadien-9,11 (K. Brand u. W. Krey) **110**, 16.
9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindadien-9,11 (K. Brand u. W. Krey) **110**, 17.
9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccindan (K. Brand u. W. Krey) **110**, 22.
9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindan (K. Brand u. W. Krey) **110**, 23.
9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccindan-diol-9,12 (K. Brand u. W. Krey) **110**, 14.
9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindan-diol-9,12 (K. Brand u. W. Krey) **110**, 15.
9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccinden-10 (K. Brand u. W. Krey) **110**, 22.
9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccinden-10 (K. Brand u. W. Krey) **110**, 23.
Diphensuccindenreihe, farbige Phenoläther (K. Brand u. W. Krey) **110**, 10.
Diphensuccindandion, Oxydation mit Salpetersäure (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 356.
α,β-Diphenyl-μ(m)-amidophenylglyoxalin (m-Amidolophin) (J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 50.
1,4-Diphenyl-butanon-(1) (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 151.
Diphenylcyclohexylcarbinol (H. Rheinboldt u. H. Roleff) **109**, 187.
9,12-Diphenyl-diphensuccindan (K. Brand u. W. Mühl) **110**, 6.
9,12-Diphenyl-diphensuccindandien-9,11, Oxydation (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 353.
9,12-Diphenyl-diphensuccinden-10 (K. Brand u. W. Mühl) **110**, 4
Oxydation des ~ 5.
Diphenyl-(1-naphthyl)-brom-methan (W. Dilthey) **109**, 307.
Diphenyl-(1-naphthyl)-carbinol, m-Nitranilid (W. Dilthey) **109**, 308; Methyläther 309.
Diphenyl-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) **109**, 304.
Diphenyl-(α-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) **109**, 283.
Diphenyl-(1-naphthyl)-methylamin (W. Dilthey) **109**, 307.
α,β-Diphenyl-μ(m)-nitrophenylglyoxalin (J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 46.
α,β-Diphenyl-μ(m)-oxyphenylglyoxalin (m-Oxylophin) (J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 51.
α,β-Diphenyl-[μ(m)-phenylazo-α-naphthol]-glyoxalin (J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 53.
α,β-Diphenyl-[μ(m)-phenylazo-β-naphthol]-glyoxalin (Lophin-m-azo-β-naphthol) (J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 53.
α,β-Diphenyl-[μ(m)-phenylazoresorcin]-glyoxalin (Lophin-m-azoresorcin) (J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 52.
Dipropylammoniumtrijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 260.
o,o'-Di-[m-toluyl]-benzil (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) **110**, 33.
o,o'-Di-[o-toluyl]-benzil (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) **110**, 31.
9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) **110**, 33.
9,12-Di-[o-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) **110**, 30.
9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 (K. Brand u. W. Mühl) **110**, 7.
9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindan (K. Brand u. W. Mühl) **110**, 9.
9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindan (K. Brand u. W. Mühl) **110**, 7.
9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindandiol-9,12 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) **110**, 32.

9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccinden-10 (K. Brand u. W. Mühl) **110**, 8.
9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccinden-10 (K. Brand u. W. Mühl) **110**, 7.
Di-(p-tolyl)-(1-naphthyl)-carbinolmethyläther (W. Dilthey) **109**, 317.
9,12-Di-[3,4-xylyl]-diphensuccindadien-9,11 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) **110**, 34.
9,12-Di-[3,4-xylyl]-diphensuccindandiol-9,12 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) **110**, 34.
Einengen besonders empfindlicher Lösungen (H. Schmalfuß u. K. Kalle) **109**, 153.
Eisen, palmitinsaures (J. Klimont) **109**, 272.
Extraktion im Soxhlet bei höherer Temp. (K. Buchheim) **109**, 351.
Extraktionsapparat s. Apparat.

d-Glucoacetovanillon = Androsin, Synthese (F. Mauthner) **110**, 123.
Grignardierung bei Gegenwart v. Wasser (H. Schmalfuß u. M. Wetzel) **109**, 158.

Hahnfett (H. Schmalfuß u. H. Werner) **109**, 345.
Harnsäureglykole, Oxydation (K. H. Slotta) **110**, 264, 269.
Hydrazinoazofarbstoff, Überführung in gelbbraunen Diazofarbstoff (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) **110**, 341; Einw. v. Mineralsäuren auf ~ 344; Einw. v. Bisulfit 347.
Hydrazino-p-azofarbstoff aus Orange I u. Überführung in entsprechenden Disazofarbstoff (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) **110**, 343.
Hydroaromatische 1,2-Oxyde u. 1,2-Oxyd-3-ketone (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 101.

Imabenzil (J. Tröger u. O. Philippson) **110**, 65ff.; Nitrierungsversuche 70.
Indoleninrot (W. König u. W. Meier) **109**, 331.
Isatinreihe, Isomerien in d. ~ (G. Heller u. R. Fuchs) **110**, 283.
β-Isatol (G. Heller u. R. Fuchs) **110**, 284.
„Isoantipyrin" (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 221.
Isobutylmagnesiumhalogenide, Einw. auf Benzaldehyd (H. Rheinboldt u. H. Roleff) **109**, 181; Einw. auf Benzophenon, Phenylisobutylketon u. Pinakolin 188.
Isomerie, Untersuchungen auf dem Grenzgebiete zwischen ~ und Polymorphie IV (P. Pfeiffer) **109**, 191.

Jodoform, Molekülverbb. v. ~ mit quartären Salzen (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 230.
Jonquillablütenextraktöl, ätherisches (H. v. Soden) **110**, 276.

Kalk, elaidinsaurer (J. Klimont) **109**, 271.
Kupfer, palmitinsaures (J. Klimont) **109**, 272.

Lophin (J. Tröger u. O. Philippson) **110**, 67.
Lophin-m-azo-β-naphthol (J, Tröger u. H. Thomas) **110**, 53.
Lophin-m-azoresorcin (J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 52.

Δ^1-p-Menthenon-3-oxyd (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 121.
Metadioxyzimtsäure, Synthese (F. Mauthner) **110**, 125.
p-Methoxybenzyliden-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 119.
m-Methoxybenzyliden-γ-methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 114.
p-Methoxybenzyliden-o-methoxychinaldinalkin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 120.
o-Methoxybenzyliden-γ-methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 109.
p-Methoxybenzyliden-β-oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 105.
p-Methoxybenzyliden-γ-oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 110.
p-Methoxybenzyliden-γ-oxychinaldinalkin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 110.
p-Methoxybenzyliden-α-oxylepidin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 95.
Methoxychinaldine, Kond. mit aromat. Aldehyden (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 88.
o-Methoxychinaldin, Kond. mit aromat. Aldehyden (J. Tröger u.

E. Dunker) **109**, 116; Kond. mit m- u. o-Nitrobenzaldehyd (J. Tröger u. J. Danehl) **110**, 186; Kond. mit o-Nitrobenzaldehyd 97.
β-Methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 99.
γ-Methoxychinaldin, Kond. mit aromat. Aldehyden (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 111.
p-Methoxy-diphenylbernsteinsäure (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 365.
p-Methoxy-diphenylbernsteinsäurenitril (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 365.
3-Methoxy-4-oxybenzyliden-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 122.
3-Methoxy-4-oxybenzyliden-γ-oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 115.
p-Methoxybenzyliden-γ-methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 113.
3-Methoxy-4-oxybenzyliden-α-oxylepidin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 96.
o-Methoxytriphenylcarboniumchloride (K. Brand) **109**, 34.
o-Methoxytriphenylcarboniumsalze, Halochromie (K. Brand) **109**, 7.
p-Methoxytriphenylcarboniumsalze, Halochromie (K. Brand) **109**, 14.
Methylacetanilid, Einw. v. Phosphoroxychlorid auf ~ (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) **109**, 69.
2-[Methyl-acetyl-amino]-1-oxybenzol (W. König u. W. Meier) **109**, 340.
β-Methyl-adipinsäureanhydrid (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) **109**, 173.
β-Methyladipinsäurechloride, Einw. v. Triäthylamin auf ~ (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) **109**, 161.
1-[N-Methyl-α-äthoxy-oxazolinyl]-3-[N-methyl-α-oxazolinyliden]-propen-(1) (W. König u. W. Meier) **109**, 343.
Methyläthylallylphenylarsoniumsalze (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 253.
3-Methyl-5-amyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 252, 253.
γ-Methylanilido-chinaldin (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) **109**, 64.
γ-Methylanilidochinaldiniumchlorid (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) **109**, 77.
„1-Methyl-antipyrin" (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 187, 189.
Methylbenzyldiphenylarsoniumsalze (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 254.
3-Methyl-4-brom-pyrazol-1-carbonamid (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 262.
5-Methyl-4-brom-pyrazol-1-carbonamid (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 263.
N-Methyl-γ-chlorchinolon (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) **109**, 77.
Methyl-1-chlor-3-cyclohexanol-4 (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 111.
Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3 (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 111ff.
3-Methyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 179.
3(5)-Methyl-5(3)-chlorpyrazol, Acylderivate (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 204.
Methyl-1-cyclohexandiol-3,4, Monoäthyläther (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 115.
Methylcyclohexanon-3-essigsäure-4 (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 118.
Methyl-1-cyclohexanol-3-essigsäure-4, Lacton (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 118.
Methyl-1-cyclohexanol-3-malonester-4, Lacton (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 117.
Methyl-1-cyclohexanol-3-malonsäurediamid-4 (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 117.
Methyl-Δ^1-cyclohexenoxyd (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 108.
Methyl-Δ^2-cyclohexenoxyd (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 109.
Methyl-Δ^3-cyclohexenoxyd, katalytische Reduktion zu 4^c-oxy-1^t-Methylcyclohexanol und 3^c-oxy-1^t-Methylcyclohexanol (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 110.
α-Methylen-N-methyl-benzothiazolin (W. König u. W. Meier) **109**, 339.
9-Methylharnsäureglykol, Oxydation (K. H. Slotta) **110**, 270.

Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanol-malonester, Lacton (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 122.
2-Methylmercapto-5-chlortriphenylcarboniumsalze, Halochromie (K. Brand) **109**, 10.
o-Methylmercaptotriphenylcarboniumsalze, Halochromie (K. Brand) **109**, 7.
p-Methylmercapto-triphenylcarboniumsalze, Halochromie (K. Brand) **109**, 14.
N-Methyl-γ-methylanilidochinaldiniumjodid (O. Fischer, E. Diepolder u. L. Wölfel) **109**, 65.
N-Methyl-2-methylen-4-anilidodihydrochinolin (?) (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) **109**, 63.
α-Methyl-β-naphthoesäure (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 147.
Δ^1-α-Methyl-β-naphthoesäure (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 146.
4-Methyl-4′-phenyl-benzophenon (W. Dilthey) **109**, 316.
(4-Methylphenyl)-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) **109**, 316.
1-Methyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 222.
1-Methyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 222, 223.
(4-Methylphenyl)-(4-phenylphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol-methyläther (W. Dilthey) **109**, 317.
1-Methyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 219.
1-Methyl-5-phenyl-3-pyrazolon (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 220.
Methyl-n-propylallylphenylcarboniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 252.
3-Methyl-pyrazol-1-carbonamid (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 260, 261.
5-Methyl-pyrazol-1-carbonamid (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 262, 263.
3-Methyl-pyrazol-1-carbonsäurechlorid (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 261.
3-Methyl-pyrazol-1-carbonsäureester (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 254.
3-Methyl-pyrazol, N-Carbonsäureester (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 254.
3-Methyl-pyrazol-1-carbonsäure-isoamylester (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 255.
3,5-Methyl-pyrazol, Derivate (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 250.
Methyl-pyrazole, Alkyl- u. Methylderivate (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 235; Silbersalz 261.
3-Methyl-pyrazolon-(5) (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 178.
Methyltribenzylammoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 246.
Mimosablütenextraktöl, ätherisches (H. v. Soden) **110**, 275.
Molekülverbb. von Jodoform mit quartären Salzen (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 230.
Mononitrobenzilam (J. Tröger u. O. Philippson) **110**, 74.
Mononitrotriphenyloxazol (J. Tröger u. O. Philippson) **110**, 74.

Naphthalinderivate, hydrierte, Bildung u. spektrochem. Verh. (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 124. I. Synthesen hydrierter Naphthalinderivate 124; II. Konstitution u. spektrochem. Verh. von Dihydro-naphthoesäuren 132.
α-Naphthylaminchlorhydrat-Zinnchlorid (Diazotierung) (W. Steinkopf) **110**, 358.
Narzisse, gelbe, ätherisches Extraktöl (H. v. Soden) **110**, 278.
2-Nitro-4′-aminostilben-4-carbonsäure u. Derivate (P. Pfeiffer) **109**, 220.
Nitroanisol, Halochromie (K. Brand) **109**, 3.
m-Nitrobenzal-anisalaceton (P. Pfeiffer) **109**, 48.
o-Nitrobenzal-anisalaceton (P. Pfeiffer) **109**, 47.
Nitrobenzaldehyd, Kondensationsprodukte mit o-Methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Danehl) **110**, 86.
m-Nitrobenzal-p-methoxyacetophevon (P. Pfeiffer) **109**, 46.
o-Nitrobenzal-p-methoxyacetophenon (P. Pfeiffer) **109**, 46.
m-Nitrobenzal-o-methoxychinaldin, (J. Tröger u. J. Danehl) **110**, 91.
1-[o-Nitrobenzoyl]-3-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 259.

1-[o-Nitrobenzoyl]-3-phenyl-5-chlorpyrazol (?) (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 231.
1-[o-Nitrobenzoyl]-5-phenyl-3-chlorpyrazol (?) (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 231.
m-Nitrocinnamyliden-acetophenon (P. Pfeiffer) **109**, 48.
m-Nitrocinnamylidenanisalaceton (P. Pfeiffer) **109**, 50.
m-Nitrocinnamyliden-p-methoxyacetophenon (P. Pfeiffer) **109**, 49.
Nitroderivate, aromat., Einw. von Cyanamid auf ~ (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 297.
2-Nitro-2′,3′-dimethoxystilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer) **109**, 206.
2-Nitro-2′,4′-dimethoxystilben-4-carbonsäure, Nitril (P. Pfeiffer) **109**, 209.
2-Nitro-3′,4′-dimethoxystilben-4-carbonsäure, Nitril (P. Pfeiffer) **109**, 217.
4-Nitro-2′,4′-dimethoxystilben-2-carbonsäure, Nitril (P. Pfeiffer) **109**, 215.
2-Nitro-4′-dimethylaminostilben-4-carbonsäureester (P. Pfeiffer) **109**, 227.
m-Nitro-diphenylbernsteinsäure (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 369.
m-Nitro-diphenylbernsteinsäurenitril (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 368.
Nitroketone (P. Pfeiffer) **109**, 46.
m-Nitrolophin (J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 46.
2-Nitro-2′-methoxystilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer) **109**, 201.
2-Nitro-3′-methoxystilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer) **109**, 202.
2-Nitro-4′-methoxystilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer) **109**, 203.
m-Nitrophenyl-o-methoxychinaldinalkin (J. Tröger u. J. Danehl) **110**, 95.
o-Nitrophenyl-o-methoxychinaldinalkin (J. Tröger u. J. Danehl) **110**, 97.
Nitrophenylmethylsulfid, Halochromie (K. Brand) **109**, 3.
4-Nitrophthalsäure (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 372.

Orange II, Verh. geg. Bisulfit (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) **110**, 327, 335. Kond. von Paraphenylendiamin mit ~ u. Bisulfit 330, 346.
Organomagnesiumhalogenide, Über d. reduzierende Wirkung der ~ (H. Rheinboldt u. H. Roleff) **109**, 175.
Osotetrazon (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) **110**, 318.
Oxäthyl-2-cyclohexanol-1, Darst. aus Cyclohexenoxyd- u. Alkohol (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 113.
Oxäthyl-2-cyclohexanol-2, Bildung bei Einw. von Natriumäthylat auf Chlor-2-cyclohexanol-1 (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 115.
α-Oxalyl-β-benzal-propionsäureäthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 149.
α-Oxalyl-γ-phenyl-buttersäureäthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 138.
Oxazogelb (W. König u. W. Meier) **109**, 331.
Oxocyanine (W. König u. W. Meier) **109**, 324, 328.
Oxybenzilam (J. Tröger u. O. Philippson) **110**, 84.
o-Oxybenzyliden-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 118.
o-Oxybenzyliden-o-methoxychinaldinalkin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 119.
o-Oxybenzyliden-β-oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 104.
o-Oxybenzyliden-γ-oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 108.
o-Oxybenzyliden-α-oxylepidin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 95.
Oxychinaldine, Kond. mit aromat. Aldehyden (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 88.
β-Oxychinaldin, Kond. mit aromat. Aldehyden (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 97.
γ-Oxychinaldin, Kond. mit aromat. Aldehyden (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 106.
2-Oxy-1,3-dimethoxyphenyltrichlormethylcarbinol (F. Mauthner) **110**, 128.
α-Oxylepidin, Kond. mit aromat. Aldehyden (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 88, 93.
m-Oxylophin (J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 51.

2ᵉ-oxy-1ᵗ-Methylcyclohexanol (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 108.
3ᵉ-oxy-1ᵗ-Methylcyclohexanol (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 109, 110.
4ᵉ-oxy-1ᵗ-Methylcyclohexanol (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 110.
Oxymethylen-aceton-benzoat, Semicarbazon (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 260.
α-Oxymethylen-β-benzal-propionsäureäthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 150.
α-Oxymethylen-γ-phenyl-buttersäureäthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 145.

n-Pentyl-acetyl-acetylen (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 252.
Phenoläther der Diphensuccindenreihe, farbige (K. Brand u. W. Krey) **110**, 10.
α-[β-Phenyl-äthyl]-acetessigsäureäthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 146.
3-[β-Phenyl-äthyl]-acetylaceton (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 151.
α-[β-Phenyl-äthyl]-benzoyl-essigsäureäthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 150.
γ-Phenylaminochinaldin (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) **109**, 61.
Phenyl-(p-anisyl)-(α-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) **109**, 281.
Phenyl-biphenyl-α-naphthyl-carbinol, Farberscheinungen in Schwefelsäure u. Trichloressigsäure (W. Dilthey) **109**, 285.
Phenyl-biphenyl-naphthyl-chlormethan (W. Dilthey) **109**, 284.
Phenyl-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol, Additionsprodukte (W. Dilthey) **109**, 320.
Phenyl-biphenyl-α-naphthyl-chlormethan, Farberscheinungen in Eisessig u. Phenol (W. Dilthey) **109**, 285.
Phenyl-(4-bromphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) **109**, 318.
3(5)-Phenyl-5(3)-chlor-pyrazol, Alkyl- sowie Acylderivate (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 204.
α-Phenylcumarin (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 375.
Phenyl-(2,4-dimethylphenyl)-1-naphthyl)-carbinolmethyläther (W. Dilthey) **109**, 316.
Phenyl-(2,4-dimethylphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) **109**, 315.
Phenyl-(2,5-dimethylphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) **109**, 314.
μ(m)-Phenyl-α,β-diphenyl-glyoxalin, Kaliumdiazosulfonat (J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 53.
Phenyl-chrysofluoren (W. Dilthey) **109**, 305.
Phenylhydrazin-Bisulfitgemisch, Einw. auf Azofarbstoffe (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) **110**, 309.
Phenylisobutylcarbinol (H. Rheinboldt u. H. Roleff) **109**, 189.
Phenylisobutylketon, Einw. von Isobutylmagnesiumbromid auf ~ (H. Rheinboldt u. H. Roleff) **109**, 188, 189.
Phenyl-(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-brommethan (W. Dilthey) **109**, 310.
Phenyl-(4-methoxyphenyl)-1-(1-naphthyl)-carbinol (W. Dilthey) **109**, 311.
Phenyl-(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-methan (W. Dilthey) **109**, 311.
3-Phenyl-5-methoxy-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 220.
α-Phenyl-p-methoxyzimtsäurenitril (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 364.
3-Phenyl-4-methyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 225.
Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-brommethan (W. Dilthey) **109**, 314.
Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol (W. Dilthey) **109**, 313.
Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-methan (W. Dilthey) **109**, 313.
3-Phenyl-4-methyl-pyrazolon-(5) (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 221.
α-Phenyl-m-nitrozimtsäurenitril (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 375.
α-Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 366.
α-Phenyl-p-nitrozimtsäurenitril (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 368.

Phenylpseudazimid-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) **110**, 339, 340.
3-Phenyl-pyrazolon-(5), Alkylderivate (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 204.
Phenyl-tolyl-naphthyl-chlormethan (W. Dilthey) **109**, 289.
α-Phenylzimtsäurenitril (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 374.
Phloroglucintricarbonsäureester (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 120.
Pikrylchlorid, Wirkung von Semicarbazid u. Semioxamazid auf ~ (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 304.
Pinacyanol (W. König und W. Meier) **109**, 331.
Pinakolin, Einw. von Isobutylmagnesiumbromid auf ~ (H. Rheinboldt u. H. Roleff) **109**, 188, 189.
Pinakolinalkohol (H. Rheinboldt u. H. Roleff) **109**, 189.
Piperidin, Kond. v. Aldehyden mit Benzylcyanid unter Einfluß v. ~ (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 374.
Polymorphie, Untersuchungen auf dem Grenzgebiete zwischen Isomerie u. Polymorphie IV (P. Pfeiffer) **109**, 191.
Polynitroderivate, Einw. d. Benzalalkylamine auf einige ~ (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 305.
1-Propyl-3,5-dimethyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 249.
Pseudazimid-4(?)-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) **110**, 348.
Pyrazole, Anlagerung von Brommethyl an die Bromderivate der isomeren ~ (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 186.
Pyrazole, methylierte (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 161.

Quecksilber, elaidinsaures (J. Klimont) **109**, 271.

Ringsysteme, metakondensierte ~ in d. aromat. Reihe (P. Pfeiffer) **109**, 41.
Rot, Verh. gegen Bisulfit (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) **110**, 331; Verh. geg. Nitrit u. Säure 339.

Schüttelbirne zum Eindampfen stoßender Flüssigkeiten bei vermindertem Druck (H. Schmalfuß u. H. Werner) **109**, 345.
Semicarbazid, Wirkung auf Pikrylchlorid (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 304.
Semioxamazid, Wirkung auf Pikrylchlorid (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 304.
Silber, elaidinsaures (J. Klimont) **109**, 271.

Tetraacetylamino-4,4′-dioxy-2,2′-ditolyl (W. Steinkopf) **110**, 357.
Tetraäthylphosphoniumtrijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 263.
Tetraallylammoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 242.
Tetraamino-4,4′-dioxy-2,2′-ditolylamin (W. Steinkopf) **110**, 356.
1,2,3,4-Tetrahydro-1-methyl-2-naphthoesäure (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 148.
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 142; Anhydrid 143.
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-oxyd, Katalytische Reduktion zu β-Tetrahydronaphthol (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 111.
β-Tetrahydronaphthol (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 111.
Δ^3-Tetrahydro-p-toluylsäure (A. Kötz u. Wi. Hoffman) **110**, 112.
Tetranitro-4,4′-dioxy-2,2′-ditolyl (W. Steinkopf) **110**, 335.
Tetrapropylammoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 261.
Tetrapropylammoniumjodid-Chloroform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 241.
Tetrolaldehyd, p-Nitrophenylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 263.
Tetrolaldehyd-diäthylacetal (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 262.
Thiazolpurpur (W. König u. W. Meier) **109**, 331, 341.
Thiocyanine (W. König u. W. Meier) **109**, 324, 326; Millsches gelbes ~ 331.
Thiophenole, Über ~ (K. Brand) **109**, 1.
o-[m-Toluyl]-benzoesäure (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) **110**, 33.

o-[o-Toluyl-benzoesäure (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) **110**, 32.
Triäthylamin, Einw. auf d. Chloride d. Adipinsäure u. β-Methyladipinsäure (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) **109**, 161.
Triäthylamin und Octyljodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 249.
Triäthylbenzylammoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 243.
Triäthylbenzylphosphoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 257.
Triäthylpropylphosphoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 257.
Triallylsulfoniumjodid - Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 251.
Triarylcarboniumsalze, Halochromie (K. Brand) **109**, 7; Beständigkeit d. ~ gegen Hydrolyse 32.
Tribenzylaminjodhydrat (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 245.
Tribenzylammoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 260.
Triisoamylamin u. Allyljodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 248.
Triisobutylamin u. Allyljodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 248.
1,2,3-Trimethyl-5-chlor-pyrazoliumchlorid ← 1-Methyl-antipyrin (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 189.
1,2,3-Trimethyl-5-chlor-pyrazoliumhaloide, Umwandlung in 1,2,3-Trimethyl-pyrazolon-(5) (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 186.
1,2,3-Trimethyl-pyrazolon-(5) (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 186, 187; Synthese d. ~ aus Acetessigester 189.
Trimethylsulfoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 263.
Trinitrobenzilam (J. Tröger u. O. Philippson) **110**, 71.
p-Trinitrolophin (J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 48.
2, 4, 6-Trinitrophenylsemicarbazid (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 304.
2, 4, 6-Trinitrophenylsemioxamazid (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 305.
β-Trinitrotoluol u. Benzaläthylamin (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 306.
γ-Trinitrotoluol u. Benzaläthylamin (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 306.
Trinitrotoluol β u. γ u. Benzal-n-propylamin (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 307, 308.
Trinitrotoluol und Cyanamid (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 303.
2,3,5-Trinitro-p-toluylsäure u. Benzaläthylamin (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 307.
Trinitrotriphenyloxazol (J. Tröger u. O. Philippson) **110**, 71.
Trinito-p-xylol u. Benzaläthylamin (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 306.
Triphenylcarbinol, farbige Salze (W. Dilthey) **109**, 276.
Triphenylchlormethan (W. Dilthey) **109**, 275.
Triphenylmethanabkömmlinge, Absorptionsspektrum u. Konstitution d. salzartigen farbigen ~ (K. Brand) **109**, 17.
Triphenylmethanfarbstoffe (W. Dilthey) **109**, 273.
Triphenylmethanverbb., Halochromie bei ~ (K. Brand) **109**, 1.
Triphenylmethyl (W. Dilthey) **109**, 274.
2,4,5-Triphenyloxazol, Zur Kenntnis d. ~ (J. Tröger u. O. Philippson) **110**, 65.

Vakuumdestillation leicht erstarrender Substanzen (K. Buchheim) **109**, 349.
Veilchenblätterextraktöl, ätherisches (H. v. Soden) **110**, 273.
Violett (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) **110**, 323.

Zimtaldehyd, Benzoylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 259.

Formelregister.

C_1-Gruppe.

CH_6NJ_3 Methylammoniumtrijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 259.

C_3-Gruppe.

$C_3H_4O_4N_2$ Oxalursäure (K. H. Slotta) **110**, 270.

C_4-Gruppe.

$C_4H_5N_2Ag$ Methylpyrazol, Silbersalz (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 261.

$C_4H_6O_4N_2$ Methyloxalursäure (K. H. Slotta) **110**, 270.

$C_4H_8O_2N_2$ Dimethyloxamid (K. H. Slotta) **110**, 271.

C_5-Gruppe.

$C_5H_7O_2$ Cyclodekan-bis-cyclobutan-dion, Oxydationsprodukt (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) **109**, 170.

— 5 III —

$C_5H_6NJ_3$ Pyridinjodhydrat-dijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 261.

$C_5H_7ON_3$ 5-Methyl-pyrazol-1-carbonamid (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 263.

$C_5H_8O_4N_2$ Äthyloxalursäure (K. H. Slotta) **110**, 271.

— 5 IV —

$C_5H_6ON_3Br$ 3-Methyl-4-brom-pyrazol-1-carbonamid (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 262.
5-Methyl-4-brom-pyrazol-1-carbonamid (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 263.

C_6-Gruppe.

$C_6H_6O_2$ Cyclodekan-bis-cyclobutan-dion (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) **109**, 168.

$C_6H_{10}O_3$ Säure(?) (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) **109**, 171.

— 6 III —

$C_6H_8ON_2$ 1-Acetyl-3-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 257.

$C_6H_9N_2Cl$ 1-Äthyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 191.
1-Äthyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 191.

$C_6H_{12}O_2N_2$ Diäthyloxamid (K. H. Slotta) **110**, 272.

$C_6H_{16}NJ_3$ Dipropylammoniumtrijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 260.

— 6 IV —

$C_6H_5ON_2Cl$ 3-Methyl-pyrazol-1-carbonsäure-chlorid (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 261.

$C_6H_{10}N_2ClJ$ 3-Methyl-5-chlor-pyrazol, Jodmethylat (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 185.

C_7-Gruppe.

$C_7H_{10}O_3$ β-Methyl-adipinsäure-anhydrid (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) **109**, 174.

$C_7H_{10}N_2$ 1-Allyl-3-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 251.

$C_7H_{12}O$ Methyl-Δ^2-cyclohexenoxyd (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 109.

$C_7H_{12}N_2$ 1-Äthyl-3,5-dimethyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 249.

— 7 III —

$C_7H_4O_4N_4$ 2,4-Dinitrophenylcyanamid (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 300.

$C_7H_5O_7N_5$ 2,4-Dinitrophenylnitroharnstoff (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 300.

$C_7H_6O_5N_4$ Dinitrophenylharnstoff (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 301.

$C_7H_6O_7N_6$ 2,4,6-Trinitrophenylsemicarbazid (Pikrylsemicarbazid) (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 304.

$C_7H_{10}O_2N_2$ 3-Methyl-pyrazol-1-carbonsäureäthylester (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 254.

— 7 IV —

$C_7H_{12}N_2ClJ$ 1-Äthyl-2,3-dimethyl-5-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 192.
1-Äthyl-2,5-dimethyl-3-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 193.
1,5-Dimethyl-2-äthyl-3-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 193.
1,3-Dimethyl-2-äthyl-5-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 193.

C_8-Gruppe.

$C_8H_{12}O_2$ Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3 + (Methyl-1-chlor-3-cyclohexanol-4) (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 112.

$C_8H_{14}O_2$ Oxäthyl-2-cyclohexanon-1 (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 115.

$C_8H_{14}N_2$ 1-Propyl-3,5-dimethyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 249.

$C_8H_{16}O_2$ Oxäthyl-2-cyclohexanol-1 (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 114, 115.

— 8 III —

$C_8H_5O_2N$ β-Isatol (G. Heller u. R. Fuchs) **110**, 285.

$C_8H_6O_4N_4$ 4,6-Dinitro-m-tolylcyanamid (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 301.

$C_8H_6O_8N_6$ 2,4,6-Trinitrophenylsemicarbazid (Pikrylsemioxamazid) (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 305.

$C_8H_7O_7N_5$ 4,6-Dinitro-m-tolylnitroharnstoff (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 303.

$C_8H_8O_5N_4$ 4,6-Dinitro-m-tolylharnstoff (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 302.
2,4-Dinitro-m-tolylharnstoff (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 303.

$C_8H_{12}O_2N_2$ 3,5-Dimethyl-pyrazol-1-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 256.

$C_8H_{19}JS$ Äthyldi-n-propylsulfoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 249.

$C_8H_{20}NJ_3$ Diisobutylammoniumtrijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 260.

$C_8H_{20}J_3P$ Tetraäthylphosphoniumtrijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 263.

— 8 IV —

$C_8H_{14}N_2ClJ$ 1,2-Diäthyl-3-methyl-5-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 194.

C_9-Gruppe.

$C_9H_8O_4$ 3,5-Dioxyzimtsäure (F. Mauthner) **110**, 126.

$C_9H_{14}O_2$ Methyl-1-cyclohexanol-3-essigsäure-4, Lacton (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 118.

$C_9H_{16}N_2$ 3-Methyl-5-amyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 253.

$C_9H_{18}O_2$ Methyl-1-cyclohexandiol-3,4, Monoäthyläther (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 116.

— 9 III —

$C_9H_9O_3Cl_3$ 2-Oxy-1,3-dimethoxyphenyltrichlormethylcarbinol (F. Mauthner) **110**, 128.

C_9H_9NS Methylenbase d. N-α-Dimethyl-benzothiazoliumsalze (α-Methylen-N-methyl-benzothiazolin (W. König u. W. Meier) **109**, 340.

$C_9H_{11}O_4N_3$ 2,4-Dinitro-m-äthyltoluidin (M Giua u. R. Petronio) **110**, 306.
4,6-Dinitro-m-äthyltoluidin (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 306.

$C_9H_{19}JS$ Allyldi-n-propylsulfoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 250.

$C_9H_{20}J_4S$ Äthyldi-n-propylsulfoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 250.

$C_9H_{21}NJ_4$ Tetraäthylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 240.

$C_9H_{22}JP$ Triäthylpropylphosphoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 257.

— 9 IV —

$C_9H_{10}ONJ$ N-α-Dimethyl-benzoxazoliumjodid (W. König u. W. Meier) **109**, 341.

$C_9H_{20}J_7SP$ Triäthylphosphinsulfidjodmethylat-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 259.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_{12}O_4$ 3,5-Dimethoxyphenylessigsäure (F. Mauthner) **110**, 128.

$C_{10}H_{14}O_3$ Cyclohexanol-1-acetessigsäure-2, Lacton (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 119.

$C_{10}H_{14}O_4$ Cyclodekan-bis-cyclobutan-dion, Oxydationsprodukt (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) **109**, 170.

$C_{10}H_{16}O_2$ Δ^1-p-Menthenon-3-oxyd (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 121.

$C_{10}H_{18}O_4$ Adipinsäurediäthylester (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) **109**, 173.

— 10 III —

$C_{10}H_9O_2N_3$ Tetrolaldehyd, p-Nitrophenylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 263.

$C_{10}H_9N_2Cl$ 3-Phenyl-4-methyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 226.

$C_{10}H_{10}ON_2$ 3-Phenyl-5-methoxy-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 220.
1-Methyl-5-phenyl-3-pyrazolon (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 220.
3-Phenyl-4-methyl-pyrazolon-(5) (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 221.

$C_{10}H_{11}O_6N_3$ 2-Äthylamino-3,5-dinitro-p-toluylsäure (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 307.

$C_{10}H_{13}O_4N_3$ 2,4-Dinitro-n-propyl-m-toluidin (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 307.
4,6-Dinitro-n-propyl-m-toluidin (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 308.

$C_{10}H_{16}O_2N_2$ Einw. von feuchtem Silberoxyd auf die Verb. $C_{24}H_{35}N_3J_2$ (J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 58.
3-Methyl-pyrazol-1-carbonsäure-isoamylester (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 255.

$C_{10}H_{16}J_4S$ Triallylsulfoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 251.

$C_{10}H_{17}ON_3$ n-Pentyl-acetyl-acetylen, Semicarbazon (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 253.

$C_{10}H_{18}O_3N_2$ Methyl-1-cyclohexanol-3-malonsäurediamid-4 (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 117.

$C_{10}H_{19}N_2J$ 1(2)-Äthyl-2(1)-propyl-3,5-dimethyl-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 250.

$C_{10}H_{20}J_4S$ Allyldi-n-propylsulfoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 250.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{12}O_4$ 3,5-Dimethoxyzimtsäure (F. Mauthner) **110**, 127.

$C_{11}H_{16}O_4$ Cyclohexanol-1-malonsäure-2, Lactonester (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 116.

— 11 III —

$C_{11}H_9O_3N_3$ 1-[o-Nitrobenzoyl]-3-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 260.

$C_{11}H_{10}ON_2$ 1-Benzoyl-3-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 258.

$C_{11}H_{11}N_2Cl$ 1-Benzyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 196.
1-Benzyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 197.
1-Äthyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 226.
1-Äthyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 227.

$C_{11}H_{12}ON_2$ 1-Benzyl-5-methyl-pyrazolon-(3) (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 200.
Crotonaldehyd, Benzoylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 258.

$C_{11}H_{12}N_2J_2$ 1,2-Dimethyl-3-phenyl-5-jod-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 225.

$C_{11}H_{14}O_3N_2$ Kond.-Produkt von Acetophenon mit Hydrazincarbonsäureester (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 256.

— 11 IV —

$C_{11}H_8O_3N_2Cl$ 3-Methyl-5-chlor-pyrazol, N-[m-Nitrobenzoyl]-derivat (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 234.

3-Methyl-5-chlor-pyrazol, N-[o-Nitrobenzoyl]-derivat (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 234.

$C_{11}H_9ON_2Cl$ 1-Acetyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 230.

1-Acetyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 230.

$C_{11}H_{10}ONCl$ N-Äthyl-γ-chlorchinolin (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) **109**, 87.

$C_{11}H_{10}N_2ClBr$ 1-Benzyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol, 4-Bromderivat (K. v. Anwers u. F. Niemeyer) **110**, 197.

$C_{11}H_{11}ON_2Br$ α-Brom-crotonaldehyd, Benzoyl-hydrazon (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 259.

$C_{11}H_{11}NClJ$ Additionsprodukt von Jodmethyl an γ-Chlorchinaldin (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) **109**, 67.

γ-Chlorchinaldiniumjodid (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) **109**, 80.

$C_{11}H_{12}ONJ$ β-Oxychinaldinjodmethylat (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 98.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_8O_3$ 3,4-Dihydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure, Anhydrid (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 141.

$C_{12}H_{10}O_2$ α-Methyl-β-naphthoesäure (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 148.

$C_{12}H_{10}O_3$ 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure, Anhydrid (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 143.

$C_{12}H_{10}O_4$ 3,4-Dihydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 141.

$C_{12}H_{12}O_2$ 3,4-Dihydro-1-methyl-naphthalin-2-carbonsäure (Δ^1-α-Methyl-β-naphthoesäure) (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 147.

$C_{12}H_{12}O_4$ 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 142.

$C_{12}H_{14}O_2$ 1,2,3,4-Tetrahydro-1-methyl-2-naphthoesäure (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 148.

$C_{12}H_{18}O_4$ Methyl-1-cyclohexanol-3-malonester-4, Lacton (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 117.

— 12 III —

$C_{12}H_{13}O_3N_3$ Oxymethylen-aceton-benzoat, Semicarbazon (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 260.

$C_{12}H_{13}NJ_4$ Chinolinjodäthylat-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 247.

$C_{12}H_{17}O_4N_3$ 4,6-Dinitro-m-isoamyltoluidin (M. Giua u. R. Petronio) **110**, 308.

$C_{12}H_{18}JAs$ Methyläthylallylphenylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 253.

$C_{12}H_{28}NJ_3$ Tetrapropylammoniumtrijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 262.

— 12 IV —

$C_{12}H_{13}NBr_3J$ Chinolinjodäthylat-Bromoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 247.

$C_{12}H_{14}ONJ$ Jodmethylat d. β-Methoxychinaldins (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 102.
o-Methoxychinaldin, Jodmethylat (J. Tröger u. J. Danehl) **110**, 89.

$C_{12}H_{14}N_2ClJ$ 1,5-Dimethyl-2-benzyl-3-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. N. Niemeyer) **110**, 199.
1,3-Dimethyl-2-benzyl-5-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) **110**, 199.

$C_{12}H_{15}ON_2J_3$ Antipyrinjodmethylatdijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 262.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{14}O_2$ Δ^1-Dihydro-β-naphthoesäure, Äthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 145.

$C_{13}H_{16}O_2$ 3-[β-Phenyl-äthyl]-acetylaceton (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 152.

— 13 III —

$C_{13}H_{20}JAs$ Methyl-n-propylallylphenylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 253.

$C_{13}H_{21}NJ_4$ Tetraallylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 243.

$C_{13}H_{22}JP$ Triäthylbenzylphosphoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 257.

$C_{13}H_{25}NJ_4$ Diallyldipropylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 242.

$C_{13}H_{23}JAs$ Äthylallyldiisobutylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 251.

$C_{13}H_{29}NJ_4$ Tetrapropylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 241.

— 13 IV —

$C_{13}H_{16}ONJ$ β-Äthoxychinaldinjodmethylat, wasserfrei (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 103.
o-Methoxychinaldin, Jodäthylat (J. Tröger u. J. Danehl) **110**, 90.

$C_{13}H_{16}ON_2J_4$ Antipyrinjodmethylat-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 246.

$C_{13}H_{29}NBr_3J$ Tetrapropylammoniumjodid-Bromoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 241.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{14}O_2$ α-Methyl-β-naphthoesäure, Äthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 148.

$C_{14}H_{14}O_4$ 3,4-Dihydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure, Dimethylester (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 140.

$C_{14}H_{16}O_2$ 3,4-Dihydro-1-methyl-naphthalin-2-carbonsäure (Δ^1-α-Methyl-β-naphthoesäure), Äthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 147.

— 14 III —

$C_{14}H_9O_4N_2$ 4-Nitrophthalanil (K. Brand u. Loehr) **109**, 373.

$C_{14}H_{10}O_{10}N_4$ Tetranitro-4,4′-dioxy-2,2′-ditolyl (W. Steinkopf) **110**, 356.

$C_{14}H_{11}O_2N$ p-Benzoylaminobenzaldehyd (P. Pfeiffer) **109**, 222.
$C_{14}H_{12}O_2Br_2$ Cinnamalacetylaceton, monomer, Tribromid (H. Stobbe, A. Hensel u. W. Simon) **110**, 144.
$C_{14}H_{14}O_2Br_2$ Cinnamalacetylaceton, monomer, Dibromid (H. Stobbe, A. Hensel u. W. Simon) **110**, 144.
$C_{14}H_{16}O_2N_2$ 5,5′-Diamino-4,4′-dioxy-3,3′-ditolylamin (W. Steinkopf) **110**, 358.
$C_{14}H_{16}O_{10}N_6$ Tetranitro-4,4′-dioxy-2,2′-ditolyl, Ammoniumphenolat (W. Steinkopf) **110**, 356.
$C_{14}H_{16}J_3As$ Dimethyldiphenylarsoniumtrijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 262.
$C_{14}H_{17}ON_3$ 1-Carbonamido-3,5-dimethyl-4-[β-phenyl-äthyl]-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 152.
$C_{14}H_{17}N_2J$ 1-Benzyl-2-allyl-3-methyl-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 252.
$C_{14}H_{21}NJ_4$ Diäthylallylphenylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 245.
$C_{14}H_{23}NJ_4$ Triäthylbenzylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 244.
$C_{14}H_{23}J_4P$ Triäthylbenzylphosphoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 258.
$C_{14}H_{29}J_4As$ Äthylallyldiisobutylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 251.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{10}O_2$ α-Phenylcumarin (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 375.
$C_{15}H_{12}O_3$ o-[o-Toluyl]-benzoesäure (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) **110**, 32.
o-[m-Toluyl]-benzoesäure (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) **110**, 34.
$C_{15}H_{16}O_5$ Einw. von Natriummalonester auf Benzalacetonoxyd, Lactonester (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 122.
$C_{15}H_{20}O_8$ Androsin = d. Glucoacetovanillon (F. Mauthner) **110**, 124.
$C_{15}H_{22}O_5$ Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanolmalonester, Lacton (A. Kötz u. Wi. Hoffmann) **110**, 122.

— 15 III —

$C_{15}H_{11}O_2N_3$ 2-Nitro-4′-aminostilben-4-carbonsäure, Nitril (P. Pfeiffer) **109**, 220.
$C_{15}H_{12}O_4N_2$ 2-Nitro-4′-aminostilben-4′-carbonsäure (P. Pfeiffer) **109**, 222.
$C_{15}H_{17}J_4As$ Dimethyldiphenylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 255.
$C_{15}H_{18}BrAs$ Methyläthyldiphenylarsoniumbromid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 257.
$C_{15}H_{18}JAs$ Dimethylbenzylphenylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 253.
$C_{15}H_{26}JAs$ Äthyldi-n-propylbenzylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 252.
$C_{15}H_{33}J_9P_2$ Triäthylphosphin-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 258.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{10}O_6$ Benzil-o,o′-dicarbonsäure (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 358.
$C_{16}H_{11}N_3$ 8-Amino-pheno-naphthazin (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) **110**, 344.

$C_{16}H_{14}O_4$ o-[o-Äthoxybenzoyl]-benzoesäure (K. Brand u. W. Krey) **110**, 21.

o-[p-Äthoxybenzoyl]-benzoesäure (K. Brand u. W. Krey) **110**, 21.

$C_{16}H_{14}N_2$ γ-Phenylaminochinaldin (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) **109**, 62.

$C_{16}H_{16}O$ 1,4-Diphenyl-butanon-(1) (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 151.

$C_{16}H_{16}O_2$ Benzoat d. Äthylphenylcarbinols (H. Rheinboldt u. H. Roleff) **109**, 190.

$C_{16}H_{18}O_4$ 3,4-Dihydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure, Diäthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 139.

$C_{16}H_{18}O_5$ α-Oxalyl-β-benzal-propionsäureäthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 149.

$C_{16}H_{20}O_5$ α-Oxalyl-γ-phenyl-buttersäureäthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 138.

— 16 III —

$C_{16}H_8O_6N_2$ 2,6-Dinitro-diphensuccindandion-9,12 (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 371.

$C_{16}H_{11}O_2N_3$ m-Nitro-diphenylbernsteinsäurenitril (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 369.

$C_{16}H_{12}O_2N_2$ Diamino-diphensuccindandion(?) (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 374.

$C_{16}H_{13}ON$ α-Anisylchinolin (P. Pfeiffer) **109**, 57.

$C_{16}H_{13}O_4N$ o-Nitrobenzal-p-methoxyacetophenon (P. Pfeiffer) **109**, 46.

p-Nitrobenzal-p-methoxyacetophenon (P. Pfeiffer) **109**, 47.

$C_{16}H_{13}O_5N$ 2-Nitro-2′-methoxystilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer) **109**, 202.

2-Nitro-3′-methoxystilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer) **109**, 203.

2-Nitro-4′-methoxystilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer) **109**, 204.

$C_{16}H_{13}O_6N$ m-Nitrodiphenylbernsteinsäure (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 370.

$C_{16}H_{13}N_2Cl$ 1-Benzyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 228.

1-Benzyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 229.

$C_{16}H_{14}ON_2$ Zimtaldehyd, Benzoylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Daniel) **110**, 259.

$C_{16}H_{14}O_4N_2$ 2-Nitro-4′-aminostilben-4-carbonsäure, Methylester (P. Pfeiffer) **109**, 225.

$C_{16}H_{14}O_6N_2$ 2,4-Dinitro-2′,4′-dimethoxystilben (P. Pfeiffer) **109**, 216.

$C_{16}H_{15}O_2N$ m-Aminobenzal-p-methoxyacetophenon (P. Pfeiffer) **109**, 51.

$C_{16}H_{18}JAs$ Methylallyldiphenylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 254.

$C_{16}H_{19}N_2J$ Äthenyldiphenyldimethylamidiniumjodid (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) **109**, 82.

$C_{16}H_{20}BrAs$ Diäthyldiphenylarsoniumbromid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 257.

$C_{16}H_{20}J_3As$ Diäthyldiphenylarsoniumtrijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 255.

$C_{16}H_{27}J_4As$ Äthyldi-n-propylbenzylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 252.

— 16 IV —

$C_{16}H_{10}O_3N_3Cl$ 1-[o-Nitrobenzoyl]-3-phenyl-5-chlor-pyrazol(?) (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 231.

1-[o-Nitrobenzoyl]-5-phenyl-3-chlor-pyrazol(?) (K. v. Auwers u. H. Mauss) **110**, 231.

$C_{16}H_{10}O_3N_2S$ Pseudazimid-4-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) **110**, 349.

$C_{16}H_{11}ON_2Cl$ N-Benzoyl-3(5)-phenyl-5(3)-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. u. H. Mauss) **110**, 231.

$C_{16}H_{11}O_3N_2S$ Phenylpseudazimid-sulfonsäure (A. Th. Bucherer u. F. Stickel) **110**, 340.

$C_{16}H_{14}O_7N_2S_2$ Bisulfitanlagerungsprodukt aus Orange II (H. T. Bucherer u. F. Stickel) **110**, 336.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{16}O_5$ p-Methoxy-diphenylbernsteinsäure (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 366.

$C_{17}H_{16}N_2$ N-Methyl-2-methylen-4-anilidodihydrochinolin(?) O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) **109**, 63.

γ-Methylanilidochinaldin (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) **109**, 64.

$C_{18}H_{19}N_3$ Base aus γ-Chlorchinaldin und as-Dimethylphenylendiamin (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) **109**, 67.

— 17 III —

$C_{17}H_{13}ON$ Benzyliden-α-oxylepidin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 94.

Benzyliden-β-oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 104.

Benzyliden-γ-oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 107.

$C_{17}H_{13}ON_3$? Einw.-Produkt von Cyankalium u. Piperidin auf α-Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 367.

$C_{17}H_{13}O_2N$ o-Oxybenzyliden-α-oxylepidin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 95.

o-Oxybenzyliden-β-oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 104.

o-Oxybenzyliden-γ-oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 108.

$C_{17}H_{13}O_3N$ m-Nitrocinnannylidenacetophenon (P. Pfeiffer) **109**, 49.

$C_{17}H_{13}O_3N_3$ 2-Nitro-4′-aminostilben-4-carbonsäure, Acetylderivat d. Nitrils (P. Pfeiffer) **109**, 221.

$C_{17}H_{14}ON_2$ p-Methoxy-diphenylbernsteinsäurenitril (K. Brand u. O. Loehr) **109**, 365.

$C_{17}H_{14}O_4N_2$ 2-Nitro-2′,3′-dimethoxystilben-4-carbonsäure, Nitril (P. Pfeiffer) **109**, 207.

2-Nitro-2′,4′-dimethoxystilben-4-carbonsäure, Nitril (P. Pfeiffer) **109**, 209.

4-Nitro-2′,4′-dimethoxystilben-2-carbonsäure, Nitril (P. Pfeiffer) **109**, 215.

2-Nitro-3′,4′-dimethoxystilben-4-carbonsäure, Nitril (P. Pfeiffer) **109**, 217.

$C_{17}H_{14}O_5N_2$ 2-Nitro-4′-aminostilben-4-carbonsäure, Acetylaminosäure (P. Pfeiffer) **109**, 225.

$C_{17}H_{15}ON$ m-Aminocinnamyliden-acetophenon (P. Pfeiffer) **109**, 53.

$C_{17}H_{15}O_6N$ 2-Nitro-2′,3′-dimethoxystilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer) **109**, 207.
2-Nitro-2′,4′-dimethoxystilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer) **109**, 211.
4-Nitro-2′,4′-dimethoxystilben-2-carbonsäure (P. Pfeiffer) **109**, 215.
2-Nitro-3′,4′-dimethoxystilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer) **109**, 219.

$C_{17}H_{16}O_4N_2$ 2-Nitro-4′-aminostilben-4-carbonsäure, Äthylester (P. Pfeiffer) **109**, 225.

$C_{17}H_{17}N_2J$ γ-Phenylaminochinaldin, Jodmethylat (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) **109**, 62.
γ-Anilidochinaldinjodmethylat (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) **109**, 80.

$C_{17}H_{19}ON_3$ 1,4-Diphenyl-butanon-(1), Semicarbazon (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 151.

$C_{17}H_{19}J_4As$ Methylallyldiphenylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 255.

— 17 V —

$C_{17}H_{12}O_2NCl_4J_3$ Molekülverb. von 1 Chloranil, 1 Chinolinjodäthylat und 2 Jod (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 264.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{19}N_3$ Base aus γ-Chlorchinaldin und as-Dimethylphenylendiamin (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) **109**, 67.

— 18 III —

$C_{18}H_{14}O_3N_2$ m-Nitrobenzal-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Danehl) **110**, 91.

$C_{18}H_{15}ON$ Anisalchinaldin (P. Pfeiffer) **109**, 58.
Benzyliden-γ-methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 112.
Benzyliden-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 117.

$C_{18}H_{15}O_2N$ p-Methoxybenzyliden-α-oxylepidin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 96.
p-Methoxybenzyliden-β-oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 106.
p-Methoxybenzyliden-γ-oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 110.
o-Oxybenzyliden-γ-methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 113.

$C_{18}H_{15}O_3N$ 3-Methoxy-4-oxybenzyliden-α-oxylepidin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 97.

$C_{18}H_{15}O_4N$ o-Nitrobenzal-anisalaceton (P. Pfeiffer) **109**, 48.
m-Nitrobenzal-anisalaceton (P. Pfeiffer) **109**, 48.
m-Nitrocinnamyliden-p-methoxyacetophenon (P. Pfeiffer) **109**, 50.
Azlacton aus Hippursäure u. Metadimethoxybenzaldehyd (F. Mauthner) **110**, 127; s. a. Berichtigung 359.

$C_{18}H_{16}O_4N_2$ m-Nitrophenyl-o-methoxychinaldinalkin (J. Tröger u. J. Danehl) **110**, 96.
o-Nitrophenyl-o-methoxychinaldinalkin (J. Tröger u. J. Danehl) **110**, 97.

$C_{18}H_{17}O_2N$ m-Aminobenzal-anisalaceton (P. Pfeiffer) **109**, 52.
Benzyliden-o-methoxychinaldinalkin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 117, 118.

$C_{18}H_{17}O_3N$ p-Methoxybenzyliden-γ-oxychinaldinalkin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 111.

$C_{18}H_{17}O_6N$ 2-Nitro-2′,3′-dimethoxystilben-4-carbonsäure, Methylester (P. Pfeiffer) **109**, 207.
2-Nitro-2′,4′-dimethoxystilben-4-carbonsäure, Methylester (P. Pfeiffer) **109**, 212.
4-Nitro-2′,4′-dimethoxystilben-2-carbonsäure, Methylester (P. Pfeiffer) **109**, 215.
2-Nitro-3′,4′-dimethoxystilben-3-carbonsäure, Methylester (P. Pfeiffer) **109**, 219.

$C_{18}H_{18}O_4N_2$ 2-Nitro-4′-dimethylaminostilben-4-carbonsäuremethylester (P. Pfeiffer) **109**, 229.

$C_{18}H_{19}N_2J$ γ-Methylanilidochinaldin, Jodmethylat (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) **109**, 65, 66.

— 18 IV —

$C_{18}H_{16}ONJ$ Jodmethylat d. Benzyliden-β-oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 104.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{20}O_3$ α-[β-Phenyl-äthyl]-benzoyl-essigsäureäthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) **109**, 150.

$C_{19}H_{22}O$ Diphenylcyclohexylcarbinol (H. Rheinboldt u. H. Roleff) **109**, 187.

$C_{19}H_{28}O$ Dicyclohexylphenylcarbinol (H. Rheinboldt u. H. Roleff) **109**, 188.

— 19 III —

$C_{19}H_{17}O_2N$ o-Methoxybenzyliden-γ-methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 109.
p-Methoxybenzyliden-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 119/120.
p-Methoxybenzyliden-γ-methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 113.

$C_{19}H_{17}O_3N$ 3-Methoxy-4-oxybenzyliden-γ-oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 115.

$C_{19}H_{19}O_3N$ p-Methoxybenzyliden-o-methoxychinaldinalkin (J. Tröger u. u. E. Dunker) **109**, 121.

$C_{19}H_{19}O_6N$ 2-Nitro-2′,4′-dimethoxystilben-4-carbonsäure, Äthylester (P. Pfeiffer) **109**, 213.
2-Nitro-3′,4′-dimethoxystilben-4-carbonsäure, Äthylester (P. Pfeiffer) **109**, 219.

$C_{19}H_{20}O_4N_2$ 2-Nitro-4′-dimethylaminostilben-4-carbonsäureäthylester (P. Pfeiffer) **109**, 228.

— 19 IV —

$C_{19}H_{17}O_2N_2J$ 1,1′-Dimethyl-streptomonovinylen-2,2′-oxocyaninjodid, Oxazolgelb (W. König u. W. Meier) **109**, 343.

$C_{19}H_{17}O_3N_2J$ m-Nitrobenzal-o-methoxychinaldin, Jodmethylat (J. Tröger u. J. Danehl) **110**, 93.

$C_{19}H_{17}N_2BrS_2$ 1,1′-Dimethyl-strepto-monovinylen-2,2′-thiocyaninbromid (W. König u. W. Meier) **109**, 342.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{16}O$ 4-Methyl-4′-phenylbenzophenon (W. Dilthey) **109**, 316.
$C_{20}H_{18}O$ Dibenzalcyclohexanon (H. Rheinboldt u. H. Roleff) **109**, 185.

— 20 III —

$C_{20}H_{17}ON$ 4-Methyl-4′-phenylbenzophenon (W. Dilthey) **109**, 316.
$C_{20}H_{17}O_4N$ m-Nitrocinnamylidenanisalaceton (P. Pfeiffer) **109**, 50.

— 20 IV —

$C_{20}H_{19}O_3N_2J$ m-Nitrobenzal-o-methoxychinaldin, Jodäthylat (J. Tröger u. J. Danehl) **110**, 94.
$C_{20}H_{20}O_2NJ$ p-Methoxybenzyliden-γ-methoxychinaldin, Jodmethylat (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 114.
$C_{20}H_{21}O_4N_2J$ m-Nitrophenyl-o-methoxychinaldinalkin, Jodäthylat (J. Tröger u. J. Danehl) **110**, 96.
o-Nitrophenyl-o-methoxychinaldinalkin, Jodäthylat (J. Tröger u. J. Danehl) **110**, 99.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{17}N_3$ α,β-Diphenyl-μ(m)-amidophenylglyoxalin (m-Amidolophin) (J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 51.

— 21 III —

$C_{21}H_{12}O_7N_4$ Trinitrobenzilam oder Trinitrotriphenyloxazol (J. Tröger u. O. Philppson) **110**, 71.
$C_{21}H_{13}O_6N_5$ α,β-Di-p-nitrophenyl-μ(p)-nitrophenylglyoxalin (p-Trinitrolophin) (J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 48.
$C_{21}H_{14}O_3N_2$ Mononitrotriphenyloxazol oder Mononitrobenzilam (J. Tröger u. O. Philippson) **110**, 75.
$C_{21}H_{15}O_2N$ Oxybenzilam (J. Tröger u. O. Philippson) **110**, 85.
$C_{21}H_{15}O_2N_3$ α,β-Diphenyl-μ(m)-nitrophenylglyoxalin, „m-Nitrolophin“ (J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 47.
$C_{21}H_{16}ON_2$ α,β-Diphenyl-μ(m)-oxyphenylglyoxalin (m-Oxylophin) J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 52.
Amidobenzilam (J. Tröger u. O. Philippson) **110**, 79.
$C_{21}H_{21}J_4As$ Methylbenzyldiphenylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 254.
$C_{21}H_{22}O_3N_2$ Äthylester d. Carbinolbase d. Oxazolgelbs, = 1-[N-Methyl-α-äthoxy-oxazolinyl]-3-[N-methyl-α-oxazolinyliden]-propen-(1) (W. König u. W. Meier) **109**, 344.
$C_{21}H_{22}NJ_3$ Tribenzylammoniumtrijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 261.

— 21 IV —

$C_{21}H_{16}O_3N_2S$ μ(m)-Phenyl-α,β-diphenylglyoxalin, Sulfosäure (J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 55.
$C_{21}H_{16}O_3N_4S$ μ(m)-Phenyl-α,β-diphenylglyoxalin, Diazosulfosäure (J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 54.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{26}O_4$ Photodimere Cinnamalessigsäure B, Hydrogenisierungsprodukt (H. Stobbe, A. Hensel u. W. Simon) **110**, 147.

— 22 III —

$C_{22}H_{15}O_3N_3$ 2-Nitro-4'-aminostilben-4-carbonsäure, Benzoylderivat d. Nitrils (P. Pfeiffer) **109**, 222.

$C_{22}H_{16}O_5N_2$ 2-Nitro-4'-aminostilben-4-carbonsäure, Benzoylaminosäure (P. Pfeiffer) **109**, 226.

$C_{22}H_{20}N_2Cl_2$ Isocyaninfarbstoff (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) **109**, 75.

$C_{22}H_{21}O_5N$ o-Oxybenzyliden-o-methoxychinaldinalkin, Diacetylderivat (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 119.

$C_{22}H_{26}O_6N_4$ Tetraacetylamino-4,4'-dioxy-2,2'-ditolyl (W. Steinkopf) **110**, 357.

— 22 IV —

$C_{22}H_{16}O_3N_4S$ Gelbbrauner Disazofarbstoff (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) **110**, 342.

$C_{22}H_{18}ON_2J$ Amidobenzilam, Jodmethylat (J. Tröger u. O. Philippson) **110**, 82.

$C_{22}H_{18}O_3N_4S$ (?) Semidinkörper (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) 110, 345.

$C_{22}H_{20}O_6N_4S_2$ Gelber Farbstoff (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) **110**, 338.

$C_{22}H_{20}N_2ClJ$ Isocyaninfarbstoff, Jodid (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) **109**, 68; (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) 75.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{16}$ Phenyl-chrysofluoren (W. Dilthey) **109**, 305.

$C_{23}H_{17}Br$ Diphenyl-(1-naphthyl)-brommethan (W. Dilthey) **109**, 307.

$C_{23}H_{19}N$ Diphenyl-(1-naphthyl)-methyl-amin (W. Dilthey) **109**, 308.

— 23 III —

$C_{23}H_{16}ClBr$ Phenyl-(4-bromphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) **109**, 319.

$C_{23}H_{18}O_5N_2$ 2-Nitro-4'-aminostilben-4-carbonsäure, Methylester d. Benzoylaminosäure (P. Pfeiffer) **109**, 227.

$C_{23}H_{19}O_3N$ m-Aminobenzal-p-methoxyacetophenon, benzoyliert (P. Pfeiffer) **109**, 51.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{20}$ Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-methan (W. Dilthey) **109**, 313.

$C_{24}H_{19}Cl$ Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) **109**, 312.

$C_{24}H_{19}Br$ Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-brommethan (W. Dilthey) **109**, 314.

$C_{24}H_{20}O$ Diphenyl-(1-naphthyl)-carbinol, Methyläther (W. Dilthey) **109**, 309.
Phenyl-(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-methan (W. Dilthey) **109**, 312.

$C_{24}H_{20}O_2$ Phenyl-(4-methoxyphenyl)-1-(1-naphthyl)-carbinol (W. Dilthey) **109**, 311.

$C_{24}H_{24}O_2$ Dimeres Cinnamalaceton (H. Stobbe, A. Hensel u. W. Simon) **110**, 149.

— 24 III —

$C_{24}H_{19}OCl$ Phenyl-(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) **109**, 310.

$C_{24}H_{19}OBr$ Phenyl-(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-brommethan (W. Dilthey) **109**, 310.

$C_{24}H_{24}O_2N_4$ Cyclodekan-bis-cyclobutan-dion, Phenylhydrazon (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) **109**, 169.

$C_{24}H_{24}N_2Cl_2$ Farbstoff aus Äthylacetanilid und $POCl_3$ (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) **109**, 85.

$C_{24}H_{25}N_3J_2$ m-Amidolophin, Einw. von Jodmethyl (J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 56 ff.

$C_{24}H_{26}O_2N_2$ Dimeres Cinnamalaceton mit Hydroxylamin behandelt (H. Stobbe, A. Hensel u. A. Simon) **110**, 151.

— 24 IV —

$C_{24}H_{33}ON_2J$ Dimethylamidobenzilam, Jodmethylat (J. Tröger u. O. Philippson) **110**, 81.

$C_{24}H_{24}N_2ClJ$ Jodid d. Farbstoffs aus Äthylacetanilid und $POCl_3$ (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) **109**, 85.

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{20}$ 2,5-Dimethylphenylchrysofluoren (W. Dithey) **109**, 315.

$C_{25}H_{21}Cl$ Phenyl-(2,5-dimethylphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) **109**, 314.
Phenyl-(2,4-dimethylphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) **109**, 315.
Di-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) **109**, 317.

$C_{25}H_{22}O$ Diphenyl-(1-naphthyl)-carbinol, Äthyläther (W. Dilthey) **109**, 309.
Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-carbinolmethyläther (W. Dilthey) **109**, 313.

— 25 III —

$C_{25}H_{22}JAs$ Benzyltriphenylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 256.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{24}O$ Phenyl-(2,4-dimethylphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol-methyläther (W. Dilthey) **109**, 316.
Di-(p-tolyl)-(1-naphthyl)-carbinol-methyläther (W. Dilthey) **109**, 318.

— 26 III —

$C_{26}H_{23}J_4As$ Benzyltriphenylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 256.

— 26 V —

$C_{26}H_{30}O_2N_4Cl_6Pt$? Amidobenzilam, Jodmethylat, Umsetzung mit feuchtem Ag_2O (J. Tröger u. O. Philippson) **110**, 82.

C_{27}-Gruppe.

$C_{27}H_{20}O_2N_4$ α,β-Diphenyl-[μ(m)-phenylazoresorcin]-glyoxalin (Lophin-m-azoresorcin) (J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 53.

C_{28}-Gruppe.

$C_{28}H_{20}$ 9,12-Diphenyl-diphensuccinden-10 (K. Brand u. W. Mühl) **110**, 4.

$C_{28}H_{22}$ 9,12-Diphenyl-diphensuccindan (K. Brand u. W. Mühl) **110**, 6.

$C_{28}H_{24}O_2$ 9,10-Dioxy-9,10-di-[o-tolyl]-dihydro-anthracen-9,10 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) **110**, 35.

$C_{28}H_{32}O_4$ Cinnamalacetylaceton, Dimeres (H. Stobbe, A. Hensel u. W. Simon) **110**, 143.

— 28 III —

$C_{28}H_{20}O_2N_2$ α,β-Diphenyl-μ(m)-oxy-phenylglyoxalin (m-Oxylophin), Benzoylverb. (J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 52.

— 28 IV —

$C_{28}H_{44}O_4Cl_{12}Sn$ Tetraamino-4,4′-dioxy-2,2′-ditolyl-Chlorhydrat-Zinnchlorid (W. Steinkopf) **110**, 357.

C_{29}-Gruppe.

$C_{29}H_{20}$ (4-Biphenyl)-chrysofluoren (W. Dilthey) **109**, 320.

$C_{29}H_{21}Br$ Phenyl-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-brommethan (W. Dilthey) **109**, 319.

$C_{29}H_{22}O$ Phenyl-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol (W. Dilthey) **109**, 321.

— 29 III —

$C_{29}H_{22}O_2N_2$ Diphenyl-(1-naphthyl)-carbinol, m-Nitranilid (W. Dilthey) **109**, 309.

$C_{29}H_{25}ON$ Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol + 1 Pyridin (W. Dilthey) **109**, 313.

C_{30}-Gruppe.

$C_{30}H_{22}$ 9,12-Di-[o-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) **110**, 30.

9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) **110**, 33.

$C_{30}H_{24}$ 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccinden-10 (K. Brand u. W. Mühl) **110**, 7.

9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccinden-10 (K. Brand u. W. Mühl) **110**, 8.

$C_{30}H_{26}$ 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindan (K. Brand u. W. Mühl) **110**, 8.

9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindan (K. Brand u. W. Mühl) **110**, 9.

$C_{30}H_{22}O_4$ o,o′-Di-[o-toluyl]-benzil (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) **110**, 31.

o,o′-Di-[m-toluyl]-benzil (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) **110**, 33.

$C_{30}H_{23}Cl$ (4-Methylphenyl)-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) **109**, 316.

$C_{30}H_{24}O$ Phenyl-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol-methyläther (W. Dilthey) **109**, 319.

$C_{30}H_{24}O_2$ 9,12-Di-[o-anisyl]-diphensuccinden-10 (K. Brand u. W. Krey) **110**, 24.

$C_{30}H_{26}O_2$ 9,12-Di-[o-anisyl]-diphensuccindan (K. Brand u. W. Krey) **110**, 24.

9,12-Di-[p-anisyl]-diphensuccindan (K. Brand u. W. Krey) **110**, 25.

9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindan-diol-9,12 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) **110**, 33.

$C_{30}H_{28}O_2$ 9,10-Dioxy-9,10-di-[2,4-xylyl]-dihydro-anthracen-9,10 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) **110**, 36.
9,10-Dioxy-9,10-di-[2,5-xylyl]-dihydro-anthracen-9,10 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) **110**, 36.

— 30 III —

$C_{30}H_{24}O_2N_2$ Phenyl-(4-methyl-phenyl)-(1-naphthyl)-carbinol, m-Nitranilid (W. Dilthey) **109**, 314.

C_{31}-Gruppe.

$C_{31}H_{26}O$ (4-Methylphenyl)-(4-phenylphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol-methyläther (W. Dilthey) **109**, 317.

$C_{31}H_{26}O_3$ Phenyl-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol,Essigsäureadditionsverb. (W. Dilthey) **109**, 321.

— 31 III —

$C_{31}H_{21}O_2N_3$ Benzilamazo-β-naphthol (J. Tröger u. O. Philippson) **110**, 84.

$C_{31}H_{22}ON_4$ α,β-Diphenyl-[μ(m)-phenylazo-β-naphthol]-glyoxalin (Lophin-m-azo-β-naphthol) (J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 53.
Desgl. α-Naphtholverb. (J. Tröger u. H. Thomas) 53.

$C_{31}H_{25}O_2N$ o-Benzyloxybenzyliden-γ-benzyloxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) **109**, 109.

$C_{31}H_{35}N_2J_{11}$ Dimethyldiphenylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 245.

C_{32}-Gruppe.

$C_{32}H_{26}$ 9,12-Di-[3,4-xylyl]-diphensuccindadien-9,11 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) **110**, 35.

$C_{32}H_{26}O_2$ 9,12-Di-[o-phenetyl] diphensuccindadien-9,11 (K. Brand u. W. Krey) **110**, 17.
9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindadien-9,11 (K. Brand u. u. W. Krey) **110**, 17.

$C_{32}H_{26}O_6$ o,o'-Di-[o-äthoxybenzoyl]-benzil (K. Brand u. W. Krey) **110**, 18.
o,o'-Di-[p-äthoxybenzoyl]-benzil (K. Brand u. W. Krey) **110**, 19.

$C_{32}H_{28}O_2$ 9,12-Di [o-phenetyl]-diphensuccinden-10 (K. Brand u. W. Krey) **110**, 22.
9,12-Di-[p phenetyl]-diphensuccinden-10 (K. Brand u. W. Krey) **110**, 23.

$C_{32}H_{30}O_2$ 9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccindan (K. Brand u. W. Krey) **110**, 22.
9,12-Di [p-phenetyl]-diphensuccindan (K. Brand u. W. Krey) **110**, 22.
9,12-Di-[3,4-xylyl]-diphensuccindan-diol-9,12 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) **110**, 34.

$C_{32}H_{30}O_4$ 9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccindan-diol-9,12 (K. Brand u. W. Krey) **110**, 15.
9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindan-diol-9,12 (K. Brand u. W. Krey) **110**, 16.

C_{33}-Gruppe.

$C_{33}H_{39}N_2J_{11}$ Dimethylbenzylphenylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 244.

$C_{33}H_{39}J_{11}As_2$ Dimethylbenzylphenylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 254.

C_{35}-Gruppe.

$C_{35}H_{28}ON_2$ Amidobenzilam, Dibenzylverb. (J. Tröger u. O. Philippson) **110**, 82.

C_{36}-Gruppe.

$C_{36}H_{36}O_3$ Cinnamalaceton durch Erhitzen polymerisiert (H. Stobbe, A. Hensel u. W. Simon) **110**, 152.

C_{38}-Gruppe.

$C_{38}H_{30}O_4N_2$ 2,3-Di-[o (p-äthoxybenzoyl)-phenyl]-chinoxalin (K. Brand u. W. Krey) **110**, 20.

C_{42}-Gruppe.

$C_{42}H_{28}O_3N_4$ Azoxybenzilam (J. Tröger u. O. Philippson) **110**, 76.

$C_{42}H_{37}N_3Cl_2$ m-Amidolophin, Verb. mit Benzylchlorid (J. Tröger u. H. Thomas) **110**, 63.

C_{45}-Gruppe.

$C_{45}H_{47}N_2J_{11}$ Tribenzylaminjodhydrat-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 246.

C_{47}-Gruppe.

$C_{47}H_{51}N_2J_{11}$ Methyltribenzylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) **109**, 246.